



**Tânia Freitas
Fernandes**

**Preparação e caracterização de novos materiais
compósitos baseados em fibras de celulose**



**Tânia Freitas
Fernandes**

**Preparação e caracterização de novos materiais
compósitos baseados em fibras de celulose**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis, realizada sob a orientação científica da Doutora Carmen Sofia Rocha Freire e do Professor Doutor Alessandro Gandini do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Doutor Carlos Pascoal Neto
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Alessandro Gandini
Investigador Coordenador da Universidade de Aveiro

Doutor Jorge Fernando Jordão Coelho
Investigador Auxiliar da Universidade de Coimbra

Doutora Carmen Sofia Rocha Freire
Investigadora Auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À Doutora Carmen Freire e ao Prof. Doutor Alessandro Gandini por me terem proporcionado a oportunidade de desenvolver este trabalho, pela excelente orientação científica, incentivo e disponibilidade constante.

Ao Prof. Doutor Armando Silvestre e Prof. Doutor Carlos Pascoal Neto pelas sugestões sempre críticas e valiosas, tornando a realização deste trabalho mais eficiente.

À Doutora Gabriela Vincze do Departamento de Engenharia Mecânica, pela forma generosa como disponibilizou o seu tempo e conhecimentos na realização dos ensaios de tracção.

À Doutora Sandra Magina e Doutora Lúcia Oliveira pela realização dos testes mecânico-dinâmicos.

À Dra. Celeste Azevedo pela realização e ajuda prestada na caracterização dos compostos por Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varrimento.

À Dra. Rosário Soares pela disponibilidade na caracterização das fibras de celulose por Difracção de Raios-X.

Ao Dr. Hilário Tavares pela realização do espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Protão.

A todos os elementos do Departamento de Química que, de alguma forma, contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Ao Instituto de Investigação RAÍZ pelo fornecimento da pasta kraft de *Eucalyptus globulus* branqueada.

Aos colegas de laboratório agradeço a boa convivência, o apoio e a colaboração dispensada.

Aos meus pais e irmão, que são o meu apoio a todos os níveis.

Ao Saúl pela sua dedicação e apoio incondicional.

A todos os meus amigos que me acompanharam neste percurso, em especial à Nádía e à Filipa.

palavras-chave

Polímeros biodegradáveis, fibras de celulose, modificação química, ácidos gordos, compósitos, propriedades mecânicas

resumo

O objectivo deste trabalho consistiu no estudo das propriedades térmicas e mecânicas de materiais compósitos utilizando fibras de celulose, na forma de pasta kraft de *Eucalyptus globulus* branqueada, como elementos de reforço, e um polímero alifático biodegradável, o poli(sebacato de etileno) PSE, como matriz.

Para promover a compatibilidade entre ambos os componentes, as fibras de celulose foram submetidas a uma modificação heterogénea controlada com derivados de ácidos gordos (cloretos de hexanoílo e dodecanoílo) de modo a aumentar o seu carácter hidrofóbico.

A ocorrência da modificação química foi confirmada por Análise Elementar (EA), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR) e determinação de ângulos de contacto. A Análise Termogravimétrica (TGA) indicou que a esterificação com estes derivados de ácidos gordos incrementou o carácter hidrofóbico das fibras; porém, diminuiu a sua estabilidade térmica.

Após modificação, a cristalinidade e morfologia das fibras foram preservadas em grande extensão, como confirmado por Difracção de Raios-X (XRD) e Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), respectivamente.

Materiais compósitos com 15 e 30% de fibras não modificadas e esterificadas foram preparados numa misturadora apropriada, processados por injeção e as suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas avaliadas.

A incorporação da fibra na matriz polimérica aumentou consideravelmente o módulo de elasticidade; contudo, surpreendentemente, os compósitos com fibras não modificadas revelaram melhores propriedades mecânicas. Este comportamento foi explicado pela formação de agregados de fibras que, possivelmente, contribuiu para este resultado inesperado. De facto, análises de TGA e SEM confirmam uma baixa dispersão e adesão interfacial na matriz. Pelo contrário, observou-se uma excelente compatibilidade fibra/matriz, no caso dos sistemas modificados.

Estudos por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) e Termogravimetria (TGA) mostraram que a presença de fibras de celulose não afectou significativamente a cristalinidade e a decomposição térmica da matriz de PSE, respectivamente.

Finalmente, estudos de absorção de água pelos diferentes materiais compósitos foram levados a cabo e demonstraram que, como esperado, as amostras modificadas apresentam menor afinidade pela água.

Esta investigação permitiu mostrar que os compósitos PSE/fibras de celulose representam um exemplo interessante e viável de novos compósitos poliméricos biodegradáveis com boas propriedades mecânicas.

Keywords

Biodegradable polymers, cellulose fibers, chemical modification, fatty acids, composites, mechanical properties

Abstract

The aim of this work was to study the thermal and mechanical performance of composite materials using cellulose fibers, from *Eucalyptus globulus* bleached kraft pulp, as reinforcing fillers, and a biodegradable aliphatic polymer, polyethylene sebacate PSE, as matrix.

To improve the compatibility between both components, the cellulose fibers were submitted to controlled heterogeneous modification with fatty acids derivatives (hexanoyl and dodecanoyl chlorides) in order to increase the hydrophobicity of the biofibers.

The occurrence of chemical modification was confirmed by Elemental Analysis (EA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and contact angle measurements. The Thermogravimetric Analysis (TGA) indicated that the esterification with these fatty acids derivatives enhanced the hydrophobic character of the fiber, but decreased their thermal stability. The crystallinity and morphology of the fiber was preserved to a great extent, after the modification, as confirmed by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM), respectively.

Composite materials with 15 and 30% of unmodified and esterified fibers were prepared in an appropriate mixer, processed by injection moulding and their thermal, mechanical and morphological properties evaluated.

The incorporation of fibers in the polymeric matrix increased considerably the tensile modulus; however, surprisingly, the composites with unmodified fibers showed better mechanical properties. This behaviour could only be explained by the formation of fiber aggregates that could contribute to this unexpected result. In fact, the TGA and SEM analysis confirmed the poor dispersion and interfacial adhesion to the matrix.

Conversely, an excellent fiber/matrix compatibility was observed in the case of the esterified fibers.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) showed that the presence of cellulose fibers did not significantly affect the crystallinity or thermal decomposition of the PSE matrix, respectively.

Finally, water up-take studies for the different composite specimens were carried out and showed, as expected, that the modified samples displayed the lowest water affinity.

This investigation provided ample evidence that cellulose fibers/PSE-based composites represent a viable choice for biodegradable polymer composites with good overall performances.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DMA: Análise Mecânico-Dinâmica

DSC: Calorimetria Diferencial de Varrimento

E: Módulo de Young ou de elasticidade

E': Módulo elástico

E'': Módulo viscoso

EA: Análise Elementar

FTIR-ATR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GS: Grau de substituição

LDPE: Poli(etileno) de baixa densidade

PBS: Poli(succinato de butileno)

PBSA: Poli(succinato de butileno co-adipato de butileno)

PC: Poli(carbonato)

PCL: Poli(ϵ -caprolactona)

PE: Poli(etileno)

PES: Poli(succinato de etileno)

PGA: Ácido poli(glicólico)

PHB: Poli(β -hidroxibutirato)

PHBV: Poli(β - hidroxibutirato co-valerato)

PLA: Ácido poli(láctico)

PP: Poli(propileno)

PP-MAH: Co-polímero de poli(propileno de anidrido maleico)

PSE: Poli(sebacato de etileno)

PVC: Poli(cloreto de vinilo)

RMN de ^1H : Ressonância Magnética Nuclear de Protão

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

SEM: Microscopia Electrónica de Varrimento

Tan δ : Tangente de perda

T_d: Temperatura de decomposição térmica

T_f: Temperatura de fusão

T_g: Temperatura de transição vítrea

TGA: Termogravimetria

TMS: Tetrametilsilano

XRD: Difracção de Raios-X

δ: Desvio químico

ΔH_f: Variação da entalpia de fusão experimental

ΔH_f^o: Variação da entalpia de fusão da matriz pura

ε: Deformação

σ: Tensão

σ_m: Tensão máxima

σ_r: Tensão de ruptura

χ_c: Grau de cristalinidade

γ_s^p: Componente polar da energia de superfície

γ_s^d: Componente dispersiva da energia de superfície

γ_s^s: Energia de superfície

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1. Materiais compósitos	1
1.2. Fibras de reforço: fibras naturais	4
1.2.1. Estrutura da celulose.....	7
1.3. Matrizes: polímeros biodegradáveis	11
1.3.1. Poliésteres alifáticos	14
1.4. Avaliação das propriedades mecânicas dos materiais compósitos	17
1.4.1. Conceitos gerais para ensaios mecânicos e mecânico-dinâmicos	17
1.4.2. Funções e parâmetros das fibras de reforço.....	23
1.4.3. Funções da matriz.....	28
1.4.4. Importância da interface fibra/matriz	28
2. Resultados e discussão	31
2.1. Caracterização física, química e morfológica da matéria-prima.....	31
2.1.1. Caracterização da fase de reforço: fibras de celulose.....	31
2.1.2. Caracterização da matriz polimérica: poli(sebacato de etileno)	39
2.2. Caracterização dos materiais compósitos	44
2.2.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento.....	45
2.2.2. Termogravimetria.....	46
2.2.3. Ensaios mecânicos: testes de tracção.....	49
2.2.4. Análise mecânico-dinâmica.....	52
2.2.5. Microscopia Electrónica de Varrimento.....	57
2.2.6. Determinação de absorção de água	59
3. Conclusões finais e trabalho futuro	63
4. Procedimento experimental.....	65
4.1. Materiais	65
4.2. Modificação química heterogénea controlada das fibras de celulose com cloretos de ácidos gordos.....	66
4.3. Preparação dos materiais compósitos	67

4.4. Técnicas de caracterização	69
4.4.1. Análise Elementar (EA).....	69
4.4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)	69
4.4.3. Espectroscopia de Difracção de Raios-X (XRD)	69
4.4.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)	70
4.4.5. Termogravimetria (TGA)	70
4.4.6. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	70
4.4.7. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	70
4.4.8. Ângulos de Contacto.....	71
4.4.9. Ensaio mecânicos: ensaio de tracção	71
4.4.10. Análise mecânico-dinâmica (DMA).....	71
4.4.11. Determinação de absorção de água.....	71
Referências.....	73

1. INTRODUÇÃO

1.1. Materiais compósitos

Actualmente, inúmeras áreas do domínio tecnológico exigem a produção de materiais que possuam propriedades que não podem ser alcançadas de maneira isolada por materiais convencionais. A procura de materiais com características específicas conduziu ao desenvolvimento dos denominados materiais compósitos. De uma maneira geral, estes materiais resultam da combinação, a nível macroscópico, de dois ou mais componentes insolúveis entre si, um agente de reforço e uma matriz, de modo a obter propriedades específicas (térmicas, mecânicas, etc.) que não podem ser alcançadas pelos componentes em separado [1].

Os materiais compósitos podem ser distinguidos segundo a geometria da fase de reforço, que se pode encontrar na forma de fibras, partículas ou flocos; ou pelo tipo de matriz, que pode ser de natureza metálica, cerâmica ou polimérica [2-4].

Desde a Antiguidade que os materiais compósitos estão presentes nas mais diversas actividades da Humanidade. A utilização, por Chineses, de solo reforçado com materiais vegetais fibrosos na construção da Muralha da China, o uso de tijolos de barro reforçados com palha, por Israelitas, e de bambu em habitações com paredes de lama, por Egípcios, constituem exemplos históricos da utilização de materiais compósitos [4].

No século XX, as fibras sintéticas, nomeadamente de vidro, carbono e boro, foram largamente empregues na produção deste tipo de materiais. Em 1930, surgiram os primeiros compósitos modernos resultantes do reforço de resinas com fibras de vidro, e cujas aplicações se centraram na construção de barcos e aviões. No início da década de 60, com o aparecimento das fibras de boro e carbono, onde se incluem as fibras de grafite, os compósitos de matriz metálica (*p.e.* alumínio) e cerâmica (*p.e.* óxido de sílica) começaram a ganhar algum destaque [5]. Estas fibras foram igualmente incorporadas em matrizes de

natureza polimérica (*p.e.* poli(propileno)), conduzindo ao desenvolvimento de compósitos que atingiram o *status* de material estrutural. Estes novos compósitos encontraram aplicações em diversas áreas como nas indústrias automóvel, aeroespacial, aeronáutica (componentes de asas e caudas, painéis interiores, etc.) e desportiva (pranchas, raquetes, bicicletas, etc.). De facto as matrizes poliméricas assumem uma posição de destaque em termos de desempenho e campo de aplicações, graças às suas propriedades mecânicas, baixa densidade e facilidade de processamento (temperatura e pressão reduzidas), comparativamente às matrizes cerâmica e metálica.

Contudo, o uso de fibras de carbono e boro como agentes de reforço em matrizes poliméricas tem a sua aplicação limitada à produção de compósitos de elevada exigência estrutural, devido ao seu custo elevado, sendo as fibras de vidro ainda as mais utilizadas. A vasta aplicação destas fibras deve-se essencialmente, ao seu baixo custo e resistência elevada. Porém, o uso excessivo destes materiais tem originado sérios problemas ambientais, uma vez que apresentam, na sua maioria, uma baixa biodegradabilidade, resultante da sua origem fóssil.

Com o objectivo de solucionar esta situação, a comunidade científica tem vindo a ser solicitada por parte da indústria e da sociedade, em geral, para o estudo e desenvolvimento de novos materiais provenientes de recursos renováveis que se apresentam como sendo auto-sustentáveis, biodegradáveis e recicláveis. Deste modo, será possível diminuir a nossa dependência dos materiais derivados de petróleo e, simultaneamente, minimizar o impacto ambiental decorrente do seu uso. Neste contexto, a biomassa vegetal e animal, resultante das actividades agrícolas, florestais e agro-alimentares, constituem uma alternativa sustentável de fontes renováveis de novos materiais, produtos químicos e energia.

Uma das alternativas existentes para a síntese de materiais a partir de matérias-primas provenientes da biomassa consiste no desenvolvimento de outra gama de materiais compósitos, designados por biocompósitos. Os biocompósitos, materiais compósitos em que a matriz e as fibras de reforço são ambas biodegradáveis, é um exemplo de novos materiais que são maioritariamente obtidos a partir de fontes renováveis (biomassa) e que constitui o objectivo da presente dissertação.

Na figura 1.1 está representada a classificação dos biocompósitos.

Biocompósitos

Fibra natural/Polímero natural biodegradável	Fibra natural/Polímero sintético biodegradável
<i>p.e.</i> celulose/poli(β -hidroxibutirato) PHB	<i>p.e.</i> linho/poli(caprolactona) PCL

Figura 1.1. Classificação de biocompósitos [6].

Os biocompósitos podem ser obtidos pela combinação de fibras naturais e matrizes poliméricas biodegradáveis, quer de origem natural (*p.e.* poli(β -hidroxibutirato) PHB) quer sintéticas (*p.e.* poli(caprolactona) PCL). Dado que ambos os componentes são biodegradáveis, é de esperar que o compósito também o seja [7].

De facto, as fibras naturais, em particular as de origem vegetal, apresentam inúmeras vantagens comparativamente às fibras de vidro, o que contribui para o seu uso crescente no desenvolvimento de materiais compósitos [8-10]. Na tabela 1.1 encontra-se uma análise comparativa de algumas características das fibras naturais e de vidro.

Tabela 1.1. Características gerais de fibras naturais e de vidro [10].

	Fibras naturais	Fibras de vidro
Densidade	Baixa	Elevada
Preço	Baixo	Baixo
Carácter renovável	Sim	Não
Carácter reciclável	Sim	Não
Carácter biodegradável	Sim	Não
Neutralização CO₂	Sim	Não
Carácter abrasivo	Não	Sim
Consumo energético	Baixo	Elevado

O carácter renovável, reciclável e biodegradável das fibras naturais, assim como a sua baixa densidade são as principais características que as tornam efectivamente mais competitivas do que as de vidro. Adicionalmente, a natureza renovável das fibras naturais permite que a sua disponibilidade, possa ser considerada, até certo ponto, ilimitada.

Outro aspecto bastante atractivo na utilização destas fibras é o facto de que, no final do seu ciclo de vida, quando compostados ou queimados, geram dióxido de carbono (CO₂) em quantidades requeridas para o crescimento das plantas, traduzindo-se num impacto ambiental positivo. Já a combustão de produtos derivados de fontes fósseis liberta quantidades consideráveis de CO₂ para a atmosfera, contribuindo para o efeito de estufa e, consequentemente, para as alterações climáticas a que o mundo tem assistido [11].

A baixa densidade das fibras naturais (cerca de duas vezes inferior à das fibras de vidro) associada à sua natureza não abrasiva, permite a incorporação de uma maior fracção de reforço no material compósito, conduzindo à obtenção de materiais com propriedades mecânicas superiores, mas mais leves. Para além disso, as diversas formas de processamento de compósitos reforçados com fibras naturais exigem um menor consumo energético e provocam um menor desgaste dos equipamentos envolvidos no seu processamento.

Nas secções que se seguem é feita uma análise de aspectos estruturais e propriedades de algumas fibras naturais, destacando as fibras vegetais, e polímeros biodegradáveis aplicados na síntese de biocompósitos, em virtude de serem objecto de estudo do presente trabalho.

1.2. Fibras de reforço: fibras naturais

As fibras naturais encontram-se subdivididas, como ilustra a figura 1.2, com base na sua origem, podendo ser de origem mineral, animal e vegetal.

As fibras vegetais podem ainda ser classificadas de acordo com a região da planta de onde são extraídas, de folhas, como no caso de fibras de sisal e abacá; de caules, como as fibras de linho e cânhamo; do pé/talo, como o trigo; da cana, no caso do bambu e ainda de sementes, de onde se obtém o algodão, ou frutos, como as fibras de casca de coco. Quanto às fibras provenientes da madeira, estas podem ser obtidas de madeiras folhosas, tipicamente constituídas por fibras curtas, ou resinosas, conhecidas por possuírem fibras longas. O *Eucalyptus globulus* e o *Pinus Sylvestris* são exemplos de madeiras folhosas e resinosas, respectivamente.

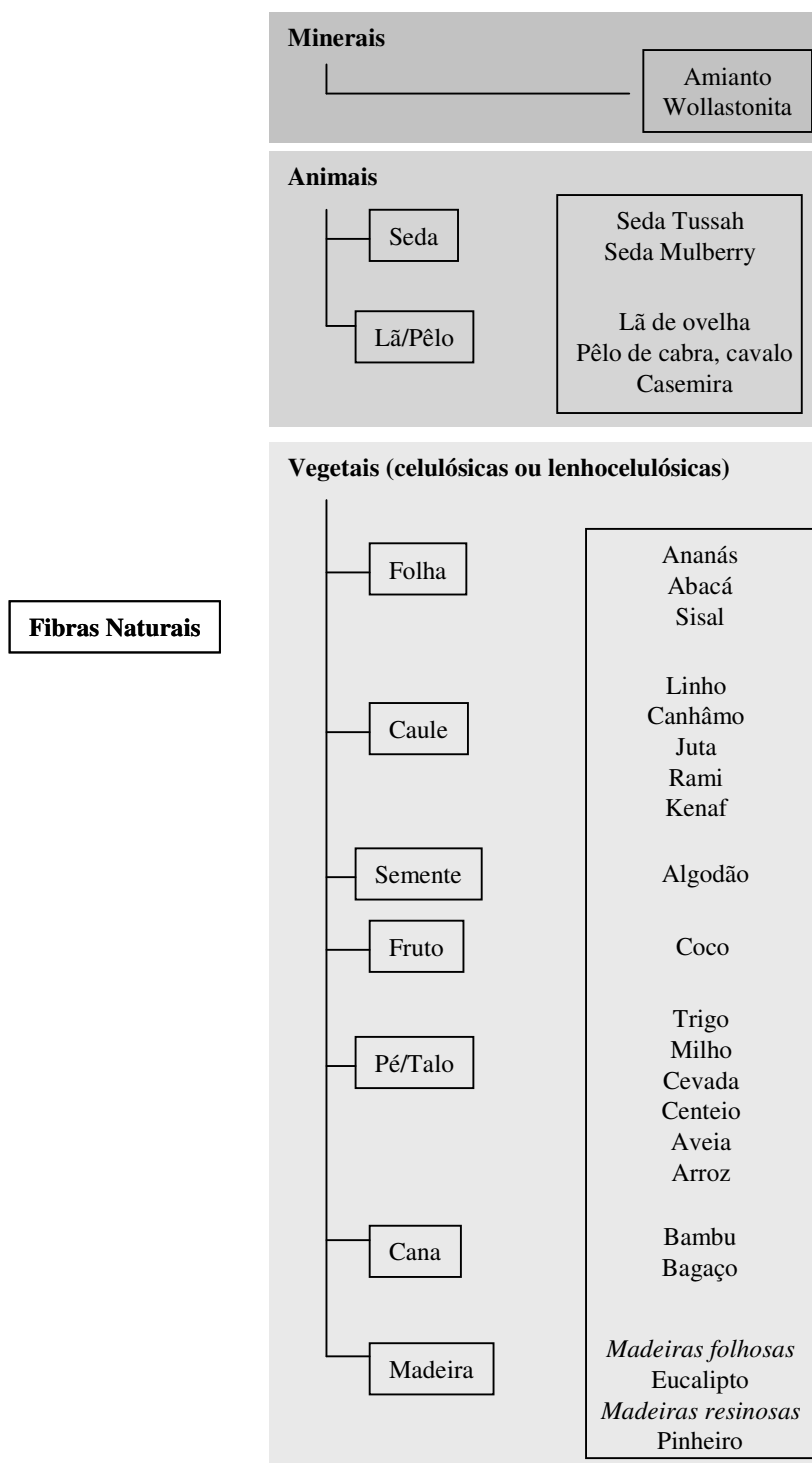


Figura 1.2. Classificação das fibras naturais [12].

As fibras de origem vegetal são também denominadas por fibras lenhocelulósicas por possuírem uma composição química baseada em fibras de celulose, embebidas numa matriz de hemiceluloses e lenhina. O teor de cada um destes componentes varia em função

da planta, sendo que a madeira é composta essencialmente por 40-50%, 20-35% e 20-30% de celulose, hemiceluloses e lenhina, respectivamente. O algodão, por sua vez, é constituído maioritariamente por celulose [13].

A madeira é um exemplo típico de um material biocompósito, onde a lenhina, que constitui a matriz de estrutura rígida, se encontra reforçada com fibras de celulose, que são resistentes e flexíveis. Outros constituintes, os extractáveis e as cinzas, estão também presentes na madeira, embora em quantidades muito reduzidas [13].

A composição química de algumas fibras de origem vegetal é apresentada na tabela 1.2, sendo indicada apenas a percentagem dos três componentes principais. De salientar que os valores expostos são apenas representativos, uma vez que dependem de diversos factores, nomeadamente da origem geográfica, grau de maturidade da planta, condições do solo e fertilizantes aplicados, humidade, temperatura, de onde e como foi extraída a fibra, entre outros.

Tabela 1.2. Composição química (em percentagem) de algumas fibras vegetais comuns [12].

Fibra	Celulose	Hemicelulose	Lenhina
Linho	69-74	18.6-20.6	1-3
Cânhamo	70-74	17.9-22.4	0.5-1
Juta	61-71.5	13.6-20.4	0.5-1
Kenaf	44-57	20- 24.5	3-5
Rami	68.6-76.2	13.1-16.7	1-4
Algodão	85-90	5-7	0-1
Coco	32-43	0.15-0.25	3-4
Sisal	66-78	10-14	10
Abacá	56-63	-	0.5-2

Para o desenvolvimento deste trabalho utilizou-se, como fase de reforço, fibras de celulose na forma de pasta kraft de *Eucalyptus globulus* branqueada. O isolamento das fibras de celulose pode ser realizada por meio de digestão química que promove a dissolução da lenhina (e obviamente alguns polissacarídeos), por transformações e clivagens químicas, mantendo a celulose no estado sólido [13]. O *Eucalyptus globulus*

representa a espécie mais utilizada, em Portugal, na produção de pasta celulósica, desempenhando igualmente uma posição importante no comércio Europeu de papel de impressão e escrita. O sucesso desta actividade deve-se essencialmente às características das fibras celulósicas desta espécie.

O conhecimento da estrutura das fibras de celulose assim como a sua composição química permite compreender e melhorar o seu desempenho quando empregues na preparação de materiais compósitos. Deste modo, far-se-á no próximo ponto uma breve referência à estrutura molecular, supramolecular e morfológica da celulose, assim como alguns aspectos relativos à sua reactividade.

1.2.1. Estrutura da celulose

Em 1838, o químico francês Anselme Payen constatou que, ao submeter vários tecidos de diversas plantas a tratamentos com ácido e amónia seguidos de extracções subsequentes de água, álcool e éter, se obtinha um material sólido e fibroso, ao qual designou por “açúcar das plantas” [14, 15]. Por análise elementar determinou a sua fórmula molecular, $C_6H_{10}O_5$, e observou o seu isomerismo com o amido. Este material foi denominado, mais tarde, por celulose.

Para além de sintetizada pelas plantas, a celulose pode também ser produzida por algumas algas (*Valonia*, *Chaetamorphia spp.*), bactérias (*Acetobacter*, *Acanthamoeba*, *Rhizobium*, *Agrobacterium*) e alguns animais marinhos invertebrados [16]. A produção de celulose, em laboratório, por culturas de bactérias, constitui uma forma interessante de aceder ao polissacarídeo na sua forma mais pura.

Milhares de anos antes da descoberta da celulose já esta era usada sob a forma de madeira e algodão. É considerada uma das matérias-primas naturais mais abundante, representando cerca de 1.5×10^{12} toneladas por ano. A celulose constitui, deste modo, um material capaz de dar resposta à crescente procura de produtos ecológicos e biocompatíveis [17, 18].

1.2.1.1. Estrutura molecular

A elucidação da estrutura polimérica da celulose surgiu, em 1920, graças a Hermann Staudinger que foi galardoado com o prémio Nobel de Química, em 1953, pelo seu trabalho notável no domínio da química macromolecular [19]. Através de reacções de acetilação e desacetilação da celulose, reconheceu que a sua estrutura não consistia meramente numa agregação de unidades D-glucose, mas que estas se encontravam ligadas covalentemente entre si por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$, formando longas cadeias homopoliméricas, como ilustra a figura 1.3.

A ligação β implica um desfasamento de 180° entre um anel piranosídico de glucose em relação ao anterior na cadeia molecular, o que permite considerar a celulose como um $\beta(1\rightarrow4)$ poliacetal de celobiose [13, 20, 21].

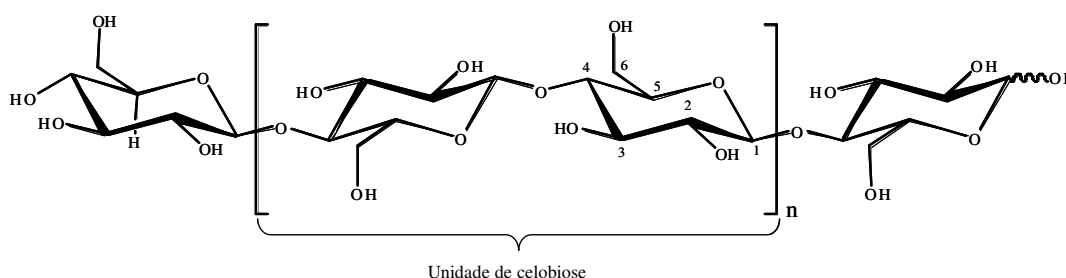


Figura 1.3. Estrutura molecular da celulose ($n = GP$, grau de polimerização) [21].

O grau de polimerização (GP) de uma cadeia de celulose é definido como o número de unidades de anidrogucose ($C_6H_{10}O_5$, massa molecular = 162 g mol^{-1}), ligadas entre si por ligações glicosídicas. A celulose na madeira tem um grau de polimerização entre 5000 e 10000, mas dependendo do método de isolamento, o grau de polimerização pode diminuir, atingindo valores entre 1000 e 3000 nas pastas celulósicas [13, 22].

Cada unidade de anidrogucose possui três grupos hidroxilo, nas posições C(2), C(3) e C(6), que actuam como centros reactivos, podendo interagir entre si, através da formação de ligações por pontes de hidrogénio intramoleculares, entre grupos hidroxilo da mesma molécula ou, intermoleculares, entre grupos hidroxilo de moléculas de celulose diferentes. Análises espectroscópicas demonstram que as pontes de hidrogénio

intramoleculares ocorrem entre o grupo hidroxilo do C(3) de uma unidade de glucose e o oxigénio do anel piranosídico da unidade de glucose adjacente na cadeia, e entre o grupo hidroxilo do C(6) e o grupo hidroxilo do C(2') de uma unidade de glucose vizinha [20, 21].

1.2.1.2. Estrutura supramolecular

As ligações de hidrogénio estabelecidas entre cadeias de celulose são responsáveis pela formação de fibrilas elementares, considerados os elementos básicos da estrutura supramolecular das fibras de celulose. Estas fibrilas elementares, nas quais zonas cristalinas (cristalitos) alternam com zonas amorfas, formam microfibrilas e macrofibrilas que, por sua vez, se ligam e constituem a fibra celulósica [13, 20-22].

Atendendo ao facto de que as fibras celulósicas exibem zonas cristalinas, responsáveis pela rigidez, densidade e resistência à tracção e, zonas amorfas, é de esperar que reacções decorram mais rapidamente nas zonas de maior desordem, ou seja, nas zonas amorfas. Assim, é comum baixar a ordem supramolecular e/ou eliminar algumas ligações interfibrilares para promover as reacções com a celulose. Esta pode sofrer processos de intumescimento inter e intrafibrilar, conduzindo a um aumento de peso e volume [13, 20, 21].

Na figura 1.4 (a) está apresentada a estrutura cristalina da celulose nativa - celulose I - determinada por difracção de raios-X, podendo ser descrita como uma célula unitária monoclinica, contendo quatro resíduos de glucose.

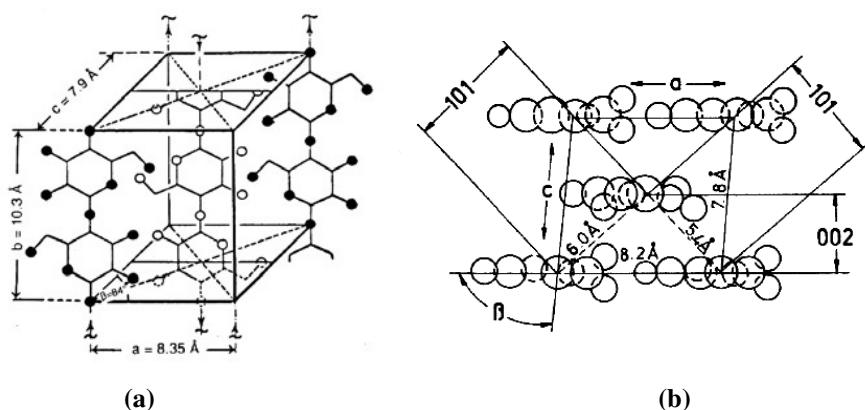


Figura 1.4. Célula unitária da celulose I (a) e respectivos planos (b) [21].

As distâncias entre planos da célula estão representados na figura 1.4 (b), indicando dimensões de 0.835 nm, 1.02 nm, 0.79 nm para os eixos a , b e c , respectivamente, e um ângulo β de 84°.

Por tratamento químico com soluções aquosas alcalinas concentradas (14-18% de NaOH, *p.e.*) ou por dissolução em solventes apropriados e re-precipitação, a celulose I pode ser convertida em celulose II, que possui uma célula unitária mais inclinada. A celulose II apresenta uma maior densidade de pontes de hidrogénio intermoleculares, devido à disposição das cadeias na célula unitária, e é termodinamicamente mais estável, pelo que a passagem de celulose I a celulose II é praticamente irreversível [13, 20].

É de notar que, a orientação das cadeias de celulose na célula unitária é ainda objecto de discussão. Meyer-Misch sugerem uma orientação antiparalela, como representado na figura 1.4, embora outros autores proponham uma orientação paralela.

Para além da estrutura nativa e regenerada, a celulose pode ainda adoptar outras estruturas cristalinas – celulose III e IV – com alteração das dimensões dos eixos a e c e dos ângulos entre eles, mantendo no entanto para qualquer uma das modificações cristalinas, $b=1.03$ nm segundo o eixo ao longo da fibra [20, 21].

O grau de cristalinidade, definido como a proporção relativa de polímero com regiões altamente ordenadas, e a estrutura cristalina variam consoante a origem e/ou pré-tratamento da amostra de celulose. Por exemplo, em pastas de papel produzidas a partir de madeira *Eucalyptus globulus*, o grau de cristalinidade é de 68% com a celulose I como estrutura predominante [22].

1.2.1.3. Estrutura morfológica

Como componente responsável do esqueleto das plantas, a celulose está organizada numa estrutura celular hierárquica. Dependendo do tipo de planta, as moléculas de celulose estão organizadas nas células das paredes celulares na forma de microfibrilas com orientações características.

Na figura 1.5 está ilustrada a estrutura morfológica da parede celular de uma fibra de madeira, dividida em camadas com diferentes composições, densidades e texturas: lamela média (ML), parede primária (P), camada exterior da parede secundária (S_1),

camada intermédia da parede secundária (S_2), camada interna da parede secundária (S_3) e camada rugosa (W).

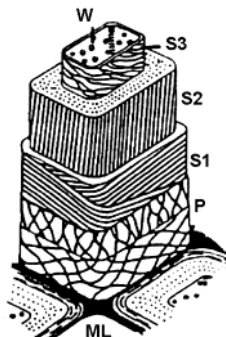


Figura 1.5. Estrutura morfológica de uma fibra de celulose [21].

A lamela média (ML), de espessura 0.2-1.0 μm , é rica em lenhina e está localizada entre as células, mantendo as mesmas unidas.

Na parede exterior da célula, designada por parede primária (P), de espessura 0.1-0.2 μm , encontram-se fibrilas de celulose cruzadas na parte exterior e orientadas transversalmente no interior.

A parede secundária (S) é constituída por macrofibrilas com orientações diferentes nas três camadas que a compõem, intercaladas com lenhina e hemiceluloses. As presentes nas camadas S_1 e S_3 , de espessuras semelhantes (0.1 μm), têm um arranjo helicoidal perpendicular ao eixo da célula (50-70°), enquanto que na camada S_2 estão orientadas em espiral com um ângulo de 10-30° relativamente ao eixo da fibra. A membrana rugosa interior (W), que se situa na superfície interna da parede celular, é uma membrana fina e amorfa de composição química desconhecida [20, 21].

1.3. Matrizes: polímeros biodegradáveis

Existe uma vasta gama de matrizes usadas na preparação de compósitos poliméricos, podendo considerar-se uma divisão em três grupos, nomeadamente polímeros termoplásticos, termoendurecíveis e ainda os elastómeros.

A utilização de um ou outro tipo de matriz, conduz a diferenças acentuadas nas técnicas de processamento e nos campos de aplicação dos produtos fabricados. A determinada pressão e temperatura, os polímeros termoplásticos podem ser fundidos e solidificados repetidas vezes, sem perda significativa das suas propriedades, enquanto que os termoendurecíveis, uma vez aquecidos assumem uma forma permanente reticulada, não amolecendo se forem novamente aquecidos. Assim, termoplásticos como o poli(etileno) PE, poli(propileno) PP, poli(carbonato) PC, poli(cloreto de vinilo) PVC, etc., quando sujeitos a pressões e temperaturas elevadas vão fluindo, ao passo que, os termoendurecíveis, como por exemplo resinas de epóxico, fenol-formaldeído, ureia-formaldeído, melanina-formaldeído, etc., podem falhar súbita e catastroficamente [23].

Os elastómeros ou borrachas possuem características intermédias, uma vez que, após reticulação, não são fundíveis, mas apresentam uma elevada elasticidade, não sendo tão rígidos como os polímeros termoendurecíveis.

Embora os polímeros termoendurecíveis permitam obter compósitos com propriedades de rigidez e resistência superiores às dos compósitos de matriz termoplástica, estes, por sua vez, são os mais utilizados no fabrico de materiais compósitos quer com fibras sintéticas, quer com fibras naturais. Isto deve-se essencialmente à facilidade de fabricação, ao seu baixo custo e, acima de tudo, à possibilidade de reciclagem.

O elevado consumo de materiais termoplásticos convencionais, ou seja, derivados de fontes petrolíferas, associado à sua dificuldade eliminação conduziu ao desenvolvimento de polímeros que no final do seu ciclo de vida são facilmente reciclados e/ou biodegradados, ou seja, ao desenvolvimento de polímeros biodegradáveis. Estes, quando submetidos a condições ambientais específicas, sofrem alterações consideráveis na sua estrutura química. A biodegradação pode ocorrer através da acção de enzimas e/ou por decomposição química associada com microorganismos (bactérias, fungos, algas), conduzindo a fragmentos de menor peso molecular, como oligómeros ou monómeros. Todavia, é também necessário considerar a ocorrência de reacções abióticas como a fotodegradação, oxidação e hidrólise. Os fragmentos produzidos são posteriormente reduzidos a água e dióxido de carbono, em condições aeróbias, ou a metano e biomassa, em condições anaeróbias [24].

Existem diversas classificações possíveis de polímeros biodegradáveis, como exemplo apresenta-se na figura 1.6 a classificação proposta por Avérous [25]. Segundo

esta abordagem, os polímeros biodegradáveis podem dividir-se em dois grupos, os agro-polímeros e os poliésteres biodegradáveis.

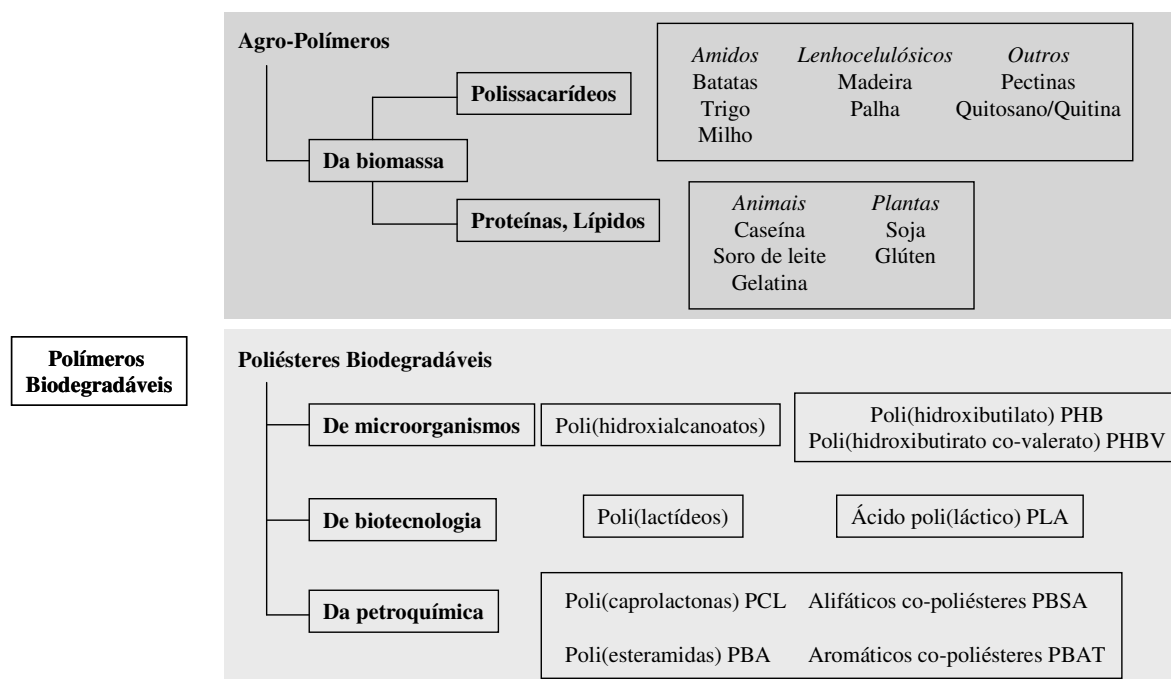


Figura 1.6. Classificação de polímeros biodegradáveis [25].

Os agro-polímeros subdividem-se em dois grupos, os polissacarídeos e as proteínas/lípidos. Os polissacarídeos incluem uma variedade de produtos baseados em amido (*p.e.* milho), materiais lenhocelulósicos (*p.e.* madeira), hemiceluloses e outros polímeros obtidos a partir de alguns animais marinhos (*p.e.* quitosano) ou por acção de microorganismos (*p.e.* celulose bacteriana). Dentro do grupo das proteínas/lípidos, destacam-se os polímeros de origem animal, como é o caso da caseína, e vegetal, como o glúten.

Os poliésteres biodegradáveis podem ser distinguidos em três grupos, nomeadamente os polímeros provenientes de microorganismos, da biotecnologia e ainda de fontes petroquímicas. Tendo em conta que a matriz polimérica utilizada neste trabalho pertence à categoria dos poliésteres alifáticos, estes serão abordados em maior detalhe no ponto seguinte.

1.3.1. Poliésteres alifáticos

Os poliésteres alifáticos, como materiais estruturais biodegradáveis, podem ser classificados em poli(hidroxiálcanoatos), polímeros com unidades repetidas de hidroxiácidos HO-R-COOH e em poli(dicarboxilatos de alquilo), sintetizados por policondensação de dióis HO-R₁-OH, e ácidos dicarboxílicos HOOC'-R₂-COOH. Na tabela 1.3 apresentam-se as unidades estruturais de alguns poliésteres alifáticos biodegradáveis típicos.

Tabela 1.3. Unidades estruturais de alguns poliésteres alifáticos biodegradáveis [6].

Estrutura monomérica	Exemplos
Poli(α-hidroxiácidos) $\left[\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	R = H ácido poli(glicólico) PGA CH ₃ L-ácido poli(láctico) PLLA
Poli(β-hidroxialcanoatos) $\left[\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	R = CH ₃ poli(β -hidroxibutirato) PHB CH ₃ ;CH ₂ CH ₃ poli(β -hidroxibutirato co-valerato) PHBV
Poli(ω-hidroxialcanoatos) $\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	x = 5 poli(ϵ -caprolactona) PCL
Poli(dicarboxilatos de alquilo) $\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_y-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	x = 2, y = 2 poli(succinato de etileno) PES x = 4, y = 2 poli(succinato de butileno) PBS x = 4, y = 2,4 poli(succinato de butileno co-adipato de butileno) PBSA

1.3.1.1. Poli(α -hidroxiácidos)

Os poli(α -hidroxiácidos), como por exemplo o ácido poli(láctico) PLA, são polímeros semi-cristalinos com temperaturas de fusão relativamente elevadas. O PLA pode ser particularmente atractivo como alternativa para plásticos derivados da petroquímica

uma vez que o seu monómero, o ácido láctico, que existe nas formas enantiómericas L e D, pode ser produzido por fermentação de produtos agrícolas como milho, açúcar ou trigo. Actualmente, apresenta grande potencial graças à sua crescente disponibilidade no mercado, sendo aplicado em embalagens de alimentos, copos e película plástica [26, 27].

Como matriz polimérica em materiais compósitos, o PLA foi já combinado com fibras de madeira [28] kenaf [29] juta [30] e de linho [31, 32].

1.3.1.2. Poli(β -hidroxialcanoatos)

Os poli(β -hidroxialcanoatos) incluem o poli (β -hidroxibutirato) PHB, pertencente a uma gama comercial de nome Biopol[®], sendo um produto de armazenamento intracelular de uma variedade de bactérias e algas, que após fermentação, pode ser obtido por extracção com solventes [33]. Este polímero é altamente cristalino (80%), com uma temperatura de transição vítrea e fusão de $\sim 5^{\circ}\text{C}$ e $173\text{-}180^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Porém, apresenta algumas desvantagens comparativamente aos plásticos convencionais devido à sua elevada fragilidade [34]. De forma a contornar estes inconvenientes, vários *co*-polímeros contendo diferentes unidades hidroxialcanoato foram biossintetizados, como por exemplo o poli(β -hidroxibutirato *co*-valerato) PHBV, por adição de ácido propanóico ao meio de cultura de bactérias [35]. Estes *co*-polímeros, constituídos por duas unidades monoméricas, ácido 3-hidroxi valérico (3HV) e ácido 3-hidroxi butírico (3HB), têm sido desenvolvidos com sucesso, representando bons candidatos à substituição de materiais poliméricos não biodegradáveis; contudo, o seu elevado custo tem impedido a sua larga aplicação comercial.

Diversos poli(β -hidroxialcanoatos) foram também reforçados com fibras de juta [36] abacá [37] linho [31] e ananás [38].

1.3.1.3. Poli(ω -hidroxialcanoatos)

A poli(ϵ -caprolactona) PCL constitui um exemplo de um poli(ω -hidroxialcanoato). Este polímero é sintetizado a partir do monómero éster cíclico, a caprolactona, por uma

reacção de abertura do anel, na presença de um catalisador e um iniciador. A PCL possui temperaturas de transição vítrea (-60°C) e de fusão (65°C) relativamente baixas [39]. Quando associada com materiais baseados em amido, aumenta significativamente a sua velocidade de biodegradação [40]. Estas misturas amido/PCL, comercializados sob o nome *Mater-Bi*, têm recebido especial atenção de alguns investigadores, com o intuito de preparar compósitos biodegradáveis, através da incorporação de fibras de linho e rami [36].

1.3.1.4. Poli(dicarboxilatos de alquilo)

Os poli(dicarboxilatos de alquilo) pertencem a uma gama comercial de nome Bionolle[®], onde se inclui o poli(succinato de butileno) PBS, o poli(succinato de etileno) PES e poli(succinato de butileno co-adipato de butileno) PBSA. Como foi referido anteriormente, estes polímeros são sintetizados através de reacções de policondensação de dióis com ácidos dicarboxílicos alifáticos [41]. Por exemplo, o PBS resulta da reacção entre o 1,4-butanodiol e o ácido succínico, e o PBSA é obtido por adição também de ácido adípico. A adição deste ácido, promove uma diminuição da cristalinidade e tende a facilitar o fenómeno de biodegradação [41]. Outros estudos também demonstram que, embora o PBSA seja inerentemente biodegradável, a adição de cargas de amido aumenta significativamente a sua velocidade de degradação [42].

A matriz polimérica utilizada para o desenvolvimento deste trabalho designa-se por poli(sebacato de etileno) PSE e pertence a este classe de polímeros alifáticos biodegradáveis. A sua estrutura monomérica encontra-se representada na figura 1.7.

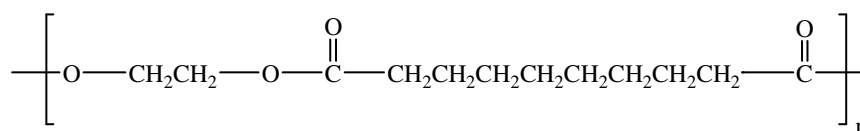


Figura 1.7. Unidade monomérica do poli(sebacato de etileno) PSE, com $x=2$ e $y=8$.

Este poliéster é sintetizado a partir do ácido sebácico, ácido dicarboxílico obtido a partir do óleo de mamona, e do 1,2-etanodiol. É um polímero termoplástico de natureza semi-cristalina, ou seja, possui uma estrutura amorfo-cristalina baseada num arranjo periódico de lamelas cristalinas separadas por zonas amorfas interlamelares [43]. Tem uma densidade de 1.2 g/cm^3 [44] e uma temperatura de fusão de $\sim 76^\circ\text{C}$ [45].

1.4. Avaliação das propriedades mecânicas dos materiais compósitos

Atendendo ao facto de que a análise das propriedades mecânicas dos materiais compósitos constitui uma ferramenta fundamental na avaliação do desempenho dos materiais e representa, obviamente, um objectivo primordial deste trabalho, será feita em seguida uma breve revisão de conceitos gerais relativos aos ensaios mecânicos (tracção) e mecânico-dinâmicos (DMA). Posteriormente, far-se-á também referência à influência da natureza das fibras e da matriz nas propriedades dos materiais compósitos, destacando-se as características inerentes às fibras e à matriz, bem como a importância da interface fibra/matriz para o bom desempenho do material compósito.

1.4.1. Conceitos gerais para ensaios mecânicos e mecânico-dinâmicos

As propriedades mecânicas definem o comportamento de um material quando sujeito a forças de natureza mecânica, determinando a sua capacidade de transmitir e resistir às forças que lhes são aplicados até à sua fractura.

As forças, dependendo do tipo de carregamento solicitado, podem ser divididos em tracção, flexão, torção, compressão e cisalhamento e onde os testes de tracção se destacam como sendo os mais universais e populares de entre os testes mecânicos [46]. Como resultado dos ensaios de tracção, obtém-se uma curva tensão *versus* deformação, como ilustra a figura 1.8, a partir da qual se podem determinar diversos parâmetros.

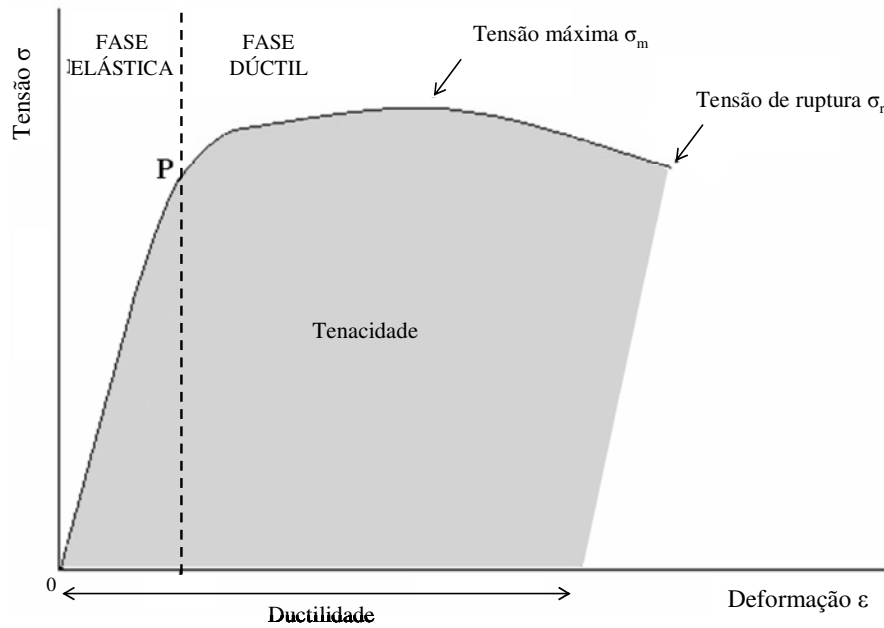


Figura 1.8. Gráfico tensão *versus* deformação [46].

A tensão σ é genericamente definida como a resistência interna de um material a uma força externa aplicada sobre ele, por unidade de área, podendo ser expressa pela seguinte equação

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

onde σ corresponde à tensão aplicada (Pa), F à força (N) e A_0 à área de secção transversal inicial (m^2). A deformação ε representa a variação do comprimento do provete e pode ser expressa por

$$\varepsilon = \frac{l_0 - l}{l}$$

em que l_0 e l (m) corresponde ao comprimento do provete inicial e final, respectivamente [46, 47].

Em 1678, o cientista inglês Robert Hooke, constatou que, após ter submetido vários materiais a uma acção de carga, estes sofriam variações na sua dimensão linear, bem como na área de secção transversal inicial. Ao fenómeno de variação linear, denominou de

deformação [47]. Este comportamento pode ser expresso pela equação seguinte, conhecida por Lei de Hooke

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Esta expressão traduz uma relação linear entre a tensão aplicada σ e a deformação ε , sendo o módulo de Young E , ou módulo de elasticidade, a constante de proporcionalidade. Esta lei descreve o comportamento mecânico de um material sob baixas tensões, correspondendo à porção linear da curva tensão *versus* deformação (figura 1.8) designada por região ou fase elástica. Segundo Hooke, o declive da curva, correspondente ao módulo de Young, traduz a capacidade do material absorver energia quando deformado elasticamente, e constitui uma medida de rigidez do material, sendo que quanto maior a tangente ao ângulo, mais rígido é o material.

Geralmente, os polímeros possuem um baixo módulo de elasticidade (~ 0.5 GPa), enquanto que metais e cerâmicas apresentam um módulo de elasticidade relativamente elevado (~ 1 a 1000 GPa) [46].

Na fase elástica, a deformação aumenta proporcionalmente à tensão até que o limite de elasticidade P seja atingido. Abaixo deste limite, se a carga for removida em qualquer ponto da curva, o corpo retorna às suas dimensões originais manifestando um comportamento reversível. Acima do limite P , a deformação aumenta mais rapidamente com o aumento da tensão aplicada, correspondendo à fase dúctil ou plástica, na qual se assiste a uma deformação permanente (irreversível) do material e onde a lei de Hooke deixa de ser válida [47]. A capacidade do material absorver energia até à sua fractura é definida por tenacidade e corresponde à área sob a curva tensão *versus* deformação até ao ponto de fractura [47].

A ductilidade de um material corresponde à elongação total do material, resultante da deformação plástica, e pode ser calculada pela elongação percentual na fractura

$$\text{Ductilidade} = \varepsilon_{\text{fractura}} \times 100$$

Os materiais dúcteis, quando submetidos a esforços de tracção apresentam deformação plástica, precedida por uma deformação elástica, até atingir o rompimento, como é o caso dos polímeros e alguns metais. Já os materiais frágeis, como as cerâmicas,

quando submetidos aos mesmos ensaios não apresentam deformação plástica, passando da deformação elástica para a fractura [47]. É importante assinalar que, por vezes, a tensão máxima σ_m suportada pelo material pode tomar o mesmo valor que a tensão de ruptura σ_r .

Na realidade, os materiais poliméricos não exibem um comportamento perfeitamente linear na região elástica das curvas tensão *versus* deformação, apresentando uma ligeira curvatura. Este fenómeno pode ser explicado pela natureza viscoelástica dos polímeros, visto que apresentam propriedades dos líquidos viscosos e dos sólidos elásticos [48-50]. Os materiais elásticos têm a capacidade de armazenar energia mecânica sem dissipação de energia, enquanto que os líquidos ou fluídos viscosos dissipam energia, não podendo armazená-la [48]. Assim, de forma a descrever a viscoelasticidade é necessário combinar a relação linear tensão *versus* deformação, dada pela lei de Hooke, com a relação linear tensão *versus* velocidade da tensão aplicada, dado pelo modelo dos líquidos viscosos Newtonianos [50].

Consideremos o modelo de Maxwell, que consiste na combinação de um elemento viscoso e um elástico. Em termos mecânicos, pode ser visualizado como sendo constituído por uma mola de Hooke conectada em série a um amortecedor mecânico Newtoniano, como ilustra a figura 1.9 [49, 50].

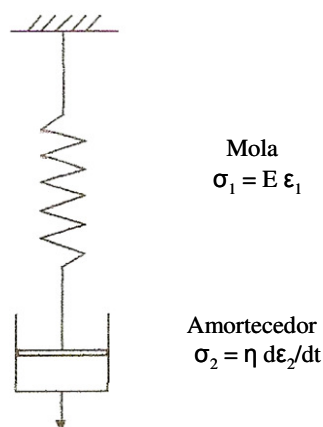


Figura 1.9. Esquema ilustrativo de uma mola de Hooke conectada em série a um amortecedor mecânico Newtoniano.

A tensão e deformação é igualmente representada por σ e ε , respectivamente, e $d\varepsilon/dt$ é referente à taxa de deformação do amortecedor. E diz respeito ao módulo de Young da lei de Hooke e η a um coeficiente de viscosidade do modelo de líquidos Newtonianos. A tensão é dada por $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$ e deformação resultante por $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, onde os subscritos 1 e 2 se referem à mola e ao amortecedor, respectivamente.

Este modelo é válido na interpretação de testes de análise mecânico-dinâmicos (DMA) que se baseiam na resposta viscoelástica de um material polimérico com geometria adequada quando submetido a uma tensão/deformação sinudoisal, permitindo avaliar a quantidade de energia que é armazenada pelo material sob a forma de energia potencial e dissipada como calor [50]. Diversos parâmetros podem ser obtidos através destes testes, nomeadamente o módulo elástico E' , que representa uma medida de elasticidade do material e o módulo viscoso E'' , que constitui uma medida da energia da dissipada na forma de calor durante a deformação [49, 50]. Outro parâmetro designado por tangente de perda ($\tan \delta$), traduz a razão entre o módulo viscoso E'' e elástico E' que pode ser recuperada pela mola de Hooke segundo a expressão

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Este parâmetro constitui uma medida do amortecimento de um material, sendo um indicador do desvio ao comportamento ideal (totalmente elástico). Os materiais com elevado amortecimento, dissipam muita energia na forma de calor, durante a deformação. Exemplo de total dissipação são os líquidos Newtonianos ($\tan \delta = \infty$), ao passo que um material perfeitamente elástico não apresenta amortecimento ($\tan \delta = 0$) [50]. Considerando a natureza viscoelástica dos materiais poliméricos, estes apresentam um comportamento intermédio, com $\tan \delta$ variando entre 0.001 e 3 [50].

Analisando os parâmetros acima referidos (E' , E'' e $\tan \delta$) em função da temperatura é possível estudar a mobilidade molecular dos polímeros e, portanto, as transições térmicas dos materiais poliméricos. Tendo em conta que a matriz polimérica utilizada neste trabalho possui uma estrutura semi-cristalina pretende-se fazer uma breve revisão sobre os tipos de mobilidade que podem existir neste tipo de polímeros.

Na figura 1.10 está representado um gráfico do módulo elástico E' em função da temperatura, típico de um polímero semi-cristalino não reticulado.

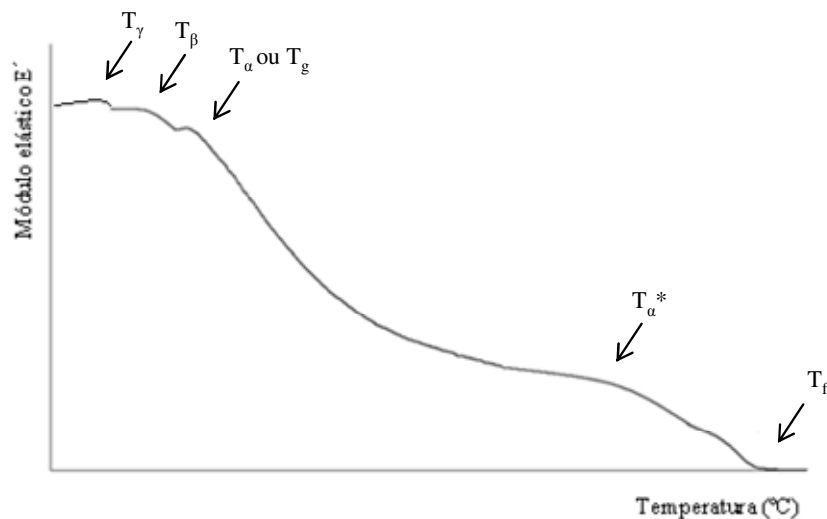


Figura 1.10. Módulo elástico E' em função da temperatura de um polímero semi-cristalino [49].

A dinâmica em polímeros semi-cristalinos envolve pelo menos três processos de relaxação, os processos γ , β e α [51].

O processo de relaxação β é atribuído a movimentos localizados que podem resultar de rotações limitadas de grupos laterais, ou partes destes, capazes de ocorrer de modo independente da cadeia principal ou ainda, de movimentos locais limitados da cadeia principal. Esta relaxação é antecedida pela relaxação γ , de carácter ainda mais restrito [50].

O processo α , que se situa a temperaturas superiores, é atribuído a movimentos dos segmentos das cadeias sendo um fenómeno cooperativo, o que significa que determinado segmento se move em conjunto com a vizinhança. Deste modo, a relaxação α envolve simultaneamente interacções intra e intermoleculares. Estes movimentos cooperativos dão origem à transição vítrea, descrita como sendo uma fase onde as cadeias poliméricas em regiões amorfas iniciam movimentos em larga escala, passando de um estado rígido para um estado plástico ou elastómero, enquanto que as regiões cristalinas permanecem intactas até a temperatura de fusão ser atingida [49]. A mobilidade da fase amorfa, em polímeros semi-cristalinos, pode encontrar-se constrangida, visto estar confinada entre as lamelas cristalinas e portanto, esperam-se variações apreciáveis na dinâmica da transição vítrea

destes sistemas. Mobilidade mais local, como a que dá origem ao processo sub-vítreo γ é pouco influenciada pela cristalinidade.

A existência de estruturas cristalinas poderá fomentar o aparecimento de novos processos de relaxação onde intervêm movimentos no interior das regiões cristalinas ou processos de perda por mobilidade entre regiões cristalinas. Surge assim o processo de relaxação α^* , entre a transição vítrea e a temperatura de fusão. Esta relaxação está relacionada com a existência de uma fase amorfa à superfície das regiões cristalinas com mobilidade muito reduzida (defeitos), também conhecidas por zonas amorfas rígidas. De notar, que essa fase amorfa rígida não afecta a transição vítrea do polímero amorfo restante [43].

Entre a transição vítrea e a temperatura de fusão e, como consequência da mobilidade das cadeias poliméricas nesta gama de temperaturas, os materiais sofrem deformação elástica e viscosa. Acima da temperatura de fusão predomina o comportamento de um líquido viscoso [49].

1.4.2. Funções e parâmetros das fibras de reforço

Para que as fibras actuem de forma eficiente no reforço de um material, é necessário que apresentem um módulo de elasticidade superior ao do polímero a ser reforçado, no mínimo duas vezes [52]. Também é de extrema importância que as fibras não sofram deteriorização quando colocados em contacto com a matriz e/ou constituintes químicos presentes no compósito.

As fibras de reforço, normalmente mais resistentes e rígidas do que as matrizes poliméricas, conferem elevada resistência mecânica e rigidez ao material compósito. A incorporação de fibras na matriz, aumenta a tensão máxima suportada pelo material e o módulo de Young e subsequentemente, conduz a uma menor elongação [2, 3, 52, 53].

Porém, a contribuição das fibras de reforço, para as propriedades finais do compósito, não depende somente das suas propriedades físicas e mecânicas como também de outros parâmetros como geometria (forma, dimensão e comprimento), orientação e fracção volúmica, assim como uma boa compatibilidade interfacial, como veremos em seguida.

1.4.2.1. Geometria

As fibras caracterizam-se pelo seu comprimento L ser superior à dimensão da sua secção transversal (ou diâmetro d) e esta relação comprimento/diâmetro, também conhecida por razão aspecto, pode variar consideravelmente consoante o tipo de fibra. A razão aspecto é uma medida de resistência da fibra, sendo que quanto maior L/d , mais resistente é a fibra e, conseqüentemente, maior será a resistência mecânica do compósito onde se insere [52, 53]. Na tabela 1.4 encontram-se sumariadas as dimensões de algumas fibras vegetais, assim como algumas propriedades mecânicas de tracção. É importante salientar que as variações dos valores expressos na tabela resultam da variabilidade de composições químicas de cada fibra, até quando se considera o mesmo tipo de fibra. Estudos demonstram que a quantidade de lenhina presente nas fibras pode assumir um papel fundamental no desempenho mecânico dos materiais onde se inserem.

Tabela 1.4. Dimensões características e propriedades mecânicas de algumas fibras vegetais [12].

Fibra	Comprimento (mm)	Diâmetro (μ m)	Módulo de Young (GPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Elongação na ruptura (%)
Linho	4-69	8-31	12-27.6	345-1035	2.7-3.2
Juta	0.7-6	15-25	13-26.5	393-773	1.5-1.8
Rami	60-250	16-120	61.4-128.0	400-938	3.6-3.8
Pasta kraft branqueada madeira folhosa ^a	0.7-1.2	16-30	-	-	-

^a dados gentilmente cedidos pelo Instituto de Investigação RAÍZ

Os compósitos podem ser classificados de acordo com o comprimento e orientação das fibras que os constituem, como indicado na figura 1.11. As fibras podem ser contínuas (longas) ou descontínuas (curtas), com orientação preferencial (alinhadas num sentido unidireccional ou bidireccional) ou aleatória [3, 52, 53].

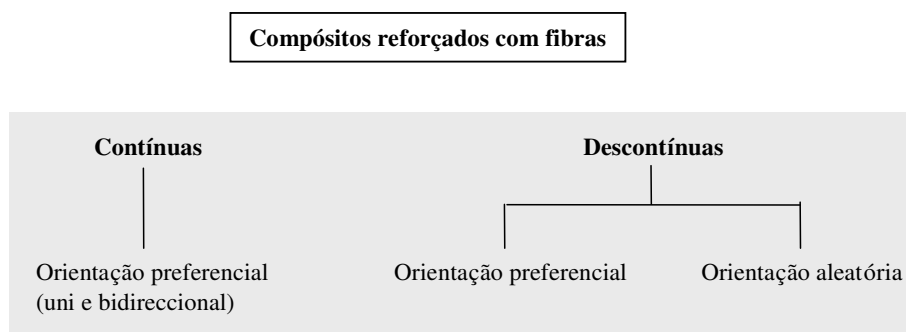


Figura 1.11. Classificação do comprimento e orientação das fibras.

De um modo geral, os polímeros reforçados com fibras contínuas e alinhadas apresentam melhor desempenho mecânico do que os compósitos com fibras descontínuas; contudo, estes últimos oferecem maior facilidade de processamento e menor custo [52, 53].

Por exemplo, estudos realizados por Monteiro *et al.* com compósitos poliméricos contendo até 30% em peso de fibras contínuas e alinhadas de curauá, pertencentes à família do abacaxi *Ananas comosus*, demonstraram uma resistência superior à obtida pelo mesmo tipo de compósitos com fibras descontínuas e orientadas aleatoriamente [54].

Para materiais reforçados com fibras curtas, é imprescindível que se conheça previamente o comprimento mínimo que as fibras devem possuir, a um dado diâmetro, para que haja lugar a uma transferência eficiente de esforços e estas cumpram, efectivamente, a função de elemento reforçador. Este comprimento mínimo da fibra é denominado por comprimento crítico L_c , e pode ser calculado por $L_c = \sigma_f D / 2\tau$, onde σ_f é a resistência da fibra, D o diâmetro da fibra e τ a resistência interfacial [3].

Estima-se que o comprimento crítico da fibra utilizada para este trabalho é no mínimo de 0.6 mm.

Assumindo uma boa compatibilização entre os componentes de um material compósito, quando o comprimento da fibra for menor, igual ou superior ao comprimento crítico, podem ocorrer as seguintes situações:

1) Se $L < L_c$: a tensão nunca atinge um valor suficiente para quebrar a fibra e outros mecanismos como a ruptura da matriz (deformação na matriz ao redor das fibras) e o arrancamento da fibra (*pull-out*) irão ocorrer, para níveis de tensão mais baixos.

2) Se $L=L_c$: a tensão aplicada pode ser transmitida para a fibra, localizando o máximo de tensão no centro desta e, conseqüentemente, conduzir à sua quebra.

3) Se $L>L_c$: a tensão é aplicada na parte central da fibra, podendo ocorrer fractura da mesma. O compósito suporta níveis de tensão elevados que conduzem à ruptura das fibras e não da matriz [3, 52, 53].

As fibras de celulose de pasta kraft de *Eucalyptus globulus* branqueada utilizada apresentam um comprimento médio de 0.74 mm e, portanto podem ser consideradas curtas se comparadas com os valores de comprimento crítico. Dessa forma, os sistemas fibra/matriz utilizados não permitem o total aproveitamento do potencial de reforço das fibras, uma vez que, para que toda a tensão seja descarregada sobre a fibra é necessário que o comprimento médio das fibras seja pelo menos cinco vezes o comprimento crítico [3]. Porém, o objectivo deste trabalho é obter compósitos de desempenho mecânico moderado e de baixo custo e, por este motivo, o facto de não haver um total aproveitamento do potencial do reforço não se apresenta como um factor crítico.

Estas constatações confirmam que, quando se usam fibras curtas, não ocorre uma transferência significativa de carga para as fibras, sendo a matriz o elemento que suporta a maior parte das cargas aplicadas.

1.4.2.2. Orientação

Como referido anteriormente, as fibras podem assumir um alinhamento paralelo, numa única direcção, ou uma orientação totalmente aleatória, traduzindo-se obviamente, em diferenças significativas nas propriedades dos materiais.

As propriedades dos materiais compósitos são altamente anisotrópicas, apresentando elevada rigidez e resistência à tracção na direcção das fibras e um desempenho mecânico fraco sob tracção na direcção transversal às mesmas, e neste caso, a sua resistência é controlada pelas propriedades da matriz [2, 52].

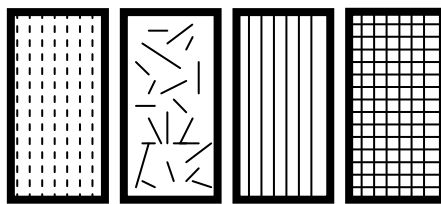


Figura 1.12. Esquema ilustrativo de fibras descontínuas unidireccionais (a) e aleatórias (b) contínuas unidireccionais (c) e bidireccionais (d)

Por exemplo, Nishino *et al.* desenvolveram estudos acerca das propriedades isotrópicas de materiais compósitos de ácido L-poli(láctico) L-PLA reforçados fibras kenaf orientadas que conduziram à produção de compósitos de elevada performance [29].

Quando o compósito é constituído por fibras sem orientação preferencial, o compósito comporta-se essencialmente como um material isotrópico no qual as propriedades são independentes da direcção. Por exemplo, na preparação de compósitos com fibras curtas, através de moldagem por injeccção, a mudança de orientação é inevitável, sendo impossível manter a orientação das fibras [3].

1.4.2.3. Fracção volúmica

A fracção volúmica da fase de reforço representa outro factor de extrema importância no que diz respeito à homogeneidade do compósito.

À medida que a quantidade de fibras aumenta, a tensão aplicada ao compósito é distribuída de forma mais uniforme e, geralmente, o módulo e resistência à tracção aumentam, em detrimento da deformação na ruptura [53]. Contudo, existe uma quantidade máxima de fibras a partir da qual a resistência decresce, como consequência da quantidade de matriz ser insuficiente para suportar adequadamente as fibras, conduzindo à sua aglomeração e baixa dispersão na matriz [52]. Por outro lado, verifica-se que, para baixas quantidades de fibra, a matriz sofre elevadas deformações localizadas, provocando a ruptura da ligação entre as fibras e a matriz [53].

Por exemplo, estudos efectuados com compósitos de ácido poli(láctico) PLA reforçados com fibras de linho revelaram que a utilização de 30% em peso de fibras

aumentou o módulo de Young do polímero PLA puro de 3.4 para 8.3 GPa, no entanto, na presença de 40% de reforço, assistiu-se a um decréscimo do módulo de elasticidade [32].

1.4.3. Funções da matriz

As matrizes poliméricas têm, de uma maneira geral, baixa resistência e baixo ponto de fusão, mas apresentam uma ductilidade consideravelmente superior à das fibras. Assim, enquanto que as fibras proporcionam resistência, a matriz tem como função transmitir esforços mecânicos às fibras, contribuindo com alguma ductilidade, em geral pequena, para o compósito [2]. Na tabela 1.5 apresentam-se propriedades mecânicas de alguns polímeros biodegradáveis, à temperatura ambiente.

Tabela 1.5. Propriedades mecânicas de alguns polímeros alifáticos biodegradáveis [31].

Polímero	Módulo de Young (GPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Elongação na ruptura (%)
PLA	0.35-3.5	21-60	2.5-6
PGA	6-7	60-99.7	1.5-20
PCL	0.21-0.44	20.7-42	300-1000
PHB	3.5-4	30-50	5-8

A matriz controla ainda o processo de incorporação das fibras, protegendo as mesmas de danos superficiais que possam resultar da abrasão mecânica ou de interações físico-químicas com o meio ambiente.

1.4.4. Importância da interface fibra/matriz

Está bem estabelecido que o bom desempenho de um material compósito é governado pela capacidade de transferência de carga entre a matriz e as fibras e, consequentemente, pela adesão interface fibra/matriz.

A adesão entre as fibras e a matriz pode ocorrer de diferentes formas, nomeadamente adesões mecânica, electrostática, química e por interdifusão [2].

As propriedades físicas e mecânicas dos compósitos dependem da intensidade desta ligação, visto que uma adesão adequada é essencial para otimizar a transmissão de esforços da matriz plástica para as fibras resistentes [3, 52, 53]. Portanto, a compatibilidade entre as fibras e a matriz é um factor de extrema importância a ter em consideração no momento em que se seleccionam os componentes do compósito para uma determinada aplicação.

Alguns dos problemas que advêm da superfície altamente polar das fibras naturais incluem uma baixa compatibilidade interfacial com matrizes poliméricas que, na sua maioria, possuem carácter totalmente (*p.e.* PE), fortemente (*p.e.* PCL) ou moderadamente apolar (*p.e.* PLA) e, a sua agregação através do estabelecimento de ligações de hidrogénio, conduzindo a uma baixa dispersão na matriz e, consequentemente, à redução das propriedades mecânicas dos compósitos. Para além disso, as fibras absorvem vapor de água, alterando a sua estabilidade dimensional e, desta forma, a adesão fibra/matriz é comprometida. De modo a contornar estes problemas, as fibras naturais são normalmente submetidas a tratamentos (químicos, físicos ou físico-químicos) superficiais por forma a reduzir a sua energia de superfície [55-59].

Os métodos físicos envolvem a extracção com solventes, enquanto que os físico-químicos consistem na activação e/ou oxidação da superfície das fibras, onde se incluem os tratamentos corona, plasma, laser, UV-vácuo e raios γ .

Os métodos químicos envolvem a modificação química por condensação directa de agentes de acoplamento, com os grupos hidroxilo da superfície celulósica ou por co-polimerização com a matriz. A co-polimerização pode ser realizada através de moléculas polimerizáveis que possuam duas funções reactivas distintas ou idênticas, e ainda com agentes organometálicos.

De entre os múltiplos estudos neste domínio, a modificação heterogénea controlada por esterificação com cloretos de ácidos gordos [60-62] tem merecido especial atenção, graças à origem vegetal e animal dos ácidos gordos, tendo sido a estratégia adoptada neste trabalho.

As fibras de celulose foram esterificadas com cloretos de hexanoílo e dodecanoílo, na presença de piridina e utilizando tolueno como solvente, figura 1.12.

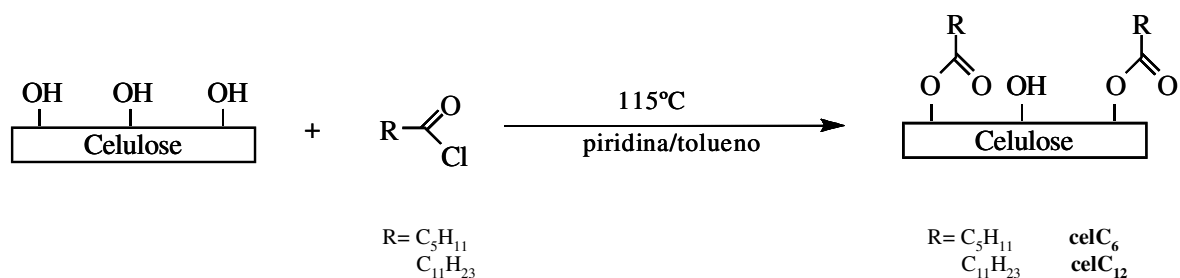


Figura 1.12. Esquema reaccional da esterificação da celulose com cloretos de ácidos gordos.

Esta estratégia de modificação química permitiu conferir um carácter hidrofóbico à superfície celulósica das fibras e, deste modo, conduzir a uma potencial compatibilização entre as fibras esterificadas e matriz polimérica, de carácter essencialmente apolar.

Finalmente, a compatibilização entre as fibras e a matriz pode também ser promovida através da utilização de agentes de acoplamento, que consiste na simples adição de agentes moleculares ou macromoleculares, capazes de interagir com os grupos hidroxilo da superfície celulósica e, desse modo, introduzir grupos hidrofóbicos nas fibras, durante a preparação dos materiais compósitos. Um método frequentemente descrito na literatura consiste na utilização de co-polímeros de poli(propileno de anidrido maleico) PP-MAH, nomeadamente na preparação de compósitos baseados em matrizes de poli(propileno) PP [63, 64]. Neste caso, o processo de modificação pode ser resumidamente descrito pelo estabelecimento de ligações covalentes ou pontes de hidrogénio entre o co-polímero PP-MAH e os grupos hidroxilo da superfície celulósica [64, 65]. Para que isto seja possível, é necessário que uma quantidade suficiente de grupos funcionais esteja presente no agente de acoplamento e que este possua um comprimento de cadeia suficientemente longo, de forma a induzir a formação de emaranhados moleculares com a matriz polimérica na interface, através do ancoramento mecânico.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objectivo desta dissertação foi o desenvolvimento de novos materiais biocompósitos baseados em fibras de celulose e uma matriz biodegradável. O trabalho experimental envolveu a caracterização das fibras de celulose e a sua modificação superficial, a caracterização da matriz e finalmente a preparação e avaliação das propriedades térmicas e mecânicas dos novos materiais compósitos.

2.1. Caracterização física, química e morfológica da matéria-prima

Utilizaram-se como fibras de reforço, fibras de celulose não modificadas cel e esterificadas com cloretos de hexanoílo e dodecanoílo, celC₆ e celC₁₂, respectivamente, e como matriz polimérica o poli(sebacato de etileno) PSE. Ambos os componentes foram devidamente caracterizados por diversas técnicas, tais como: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR), Ressonância Magnética Nuclear (NMR), Termogravimetria (TGA), Difracção de Raios-X (XRD), Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) e determinação de ângulos de contacto. Apresenta-se em seguida uma descrição detalhada dos resultados obtidos.

2.1.1. Caracterização da fase de reforço: fibras de celulose

2.1.1.1. Análise elementar

Na tabela 2.1 estão apresentados os resultados da análise elementar das fibras de celulose antes (cel) e após a modificação química com os cloretos de hexanoílo e

dodecanoílo (celC₆ e celC₁₂, respectivamente), e o respectivo grau de substituição (GS), determinado de acordo com Vaca-Garcia *et al.* [66].

Tabela 2.1. Resultados de análise elementar das fibras de celulose antes e após a modificação química.

Amostra	Grau de substituição (GS)	C (%)	H (%)
Cel	-	42.79	6.30
celC ₆	0.51	51.31	7.25
celC ₁₂	0.35	54.19	8.85

Segundo a tabela 2.1 observa-se que, após modificação química houve um incremento significativo da composição elementar de carbono e hidrogénio, nomeadamente de 8.52 e 0.95%, e 11.4 e 2.55%, para as fibras esterificadas celC₆ e celC₁₂, respectivamente. Estes resultados confirmam claramente a introdução de cadeias alifáticas na superfície das fibras de celulose.

Os valores do grau de substituição obtido para as fibras de modificadas celC₆ e celC₁₂ são de 0.51 e 0.35, respectivamente, estando de acordo com os referidos na literatura [60]. A diferença entre estes valores deve-se ao facto de que, para o mesmo tempo de reacção, a reactividade dos cloretos de ácidos gordos diminui com o comprimento da cadeia alifática e, consequentemente, reduz a extensão da reacção de esterificação. Outros estudos envolvendo a esterificação de celulose com ácidos gordos, em meio homogéneo [67] e heterogéneo [68], demonstram também este comportamento.

2.1.1.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Na figura 2.1 estão representados os espectros de FTIR-ATR das fibras de celulose nativa cel e modificadas celC₆ e celC₁₂.

O espectro da celulose não modificada (cel) está de acordo com os dados descritos na literatura [20], sendo as bandas intensas e bem definidas a 3300 e 2900 cm⁻¹ atribuídas às vibrações de deformação axial dos grupos O-H e C-H, respectivamente, das várias unidades de anidroglicose. A ~1600 cm⁻¹ surge uma banda correspondente em parte à água

adsorvida que, por vezes, é sobreposta por bandas associadas a vibrações de grupos carbonilo C=O. Para números de onda inferiores são visíveis as bandas correspondentes às deformações angulares C-H dos grupos CH₂ e à deformação axial assimétrica do grupo C-O no anel (900-1100 cm⁻¹).

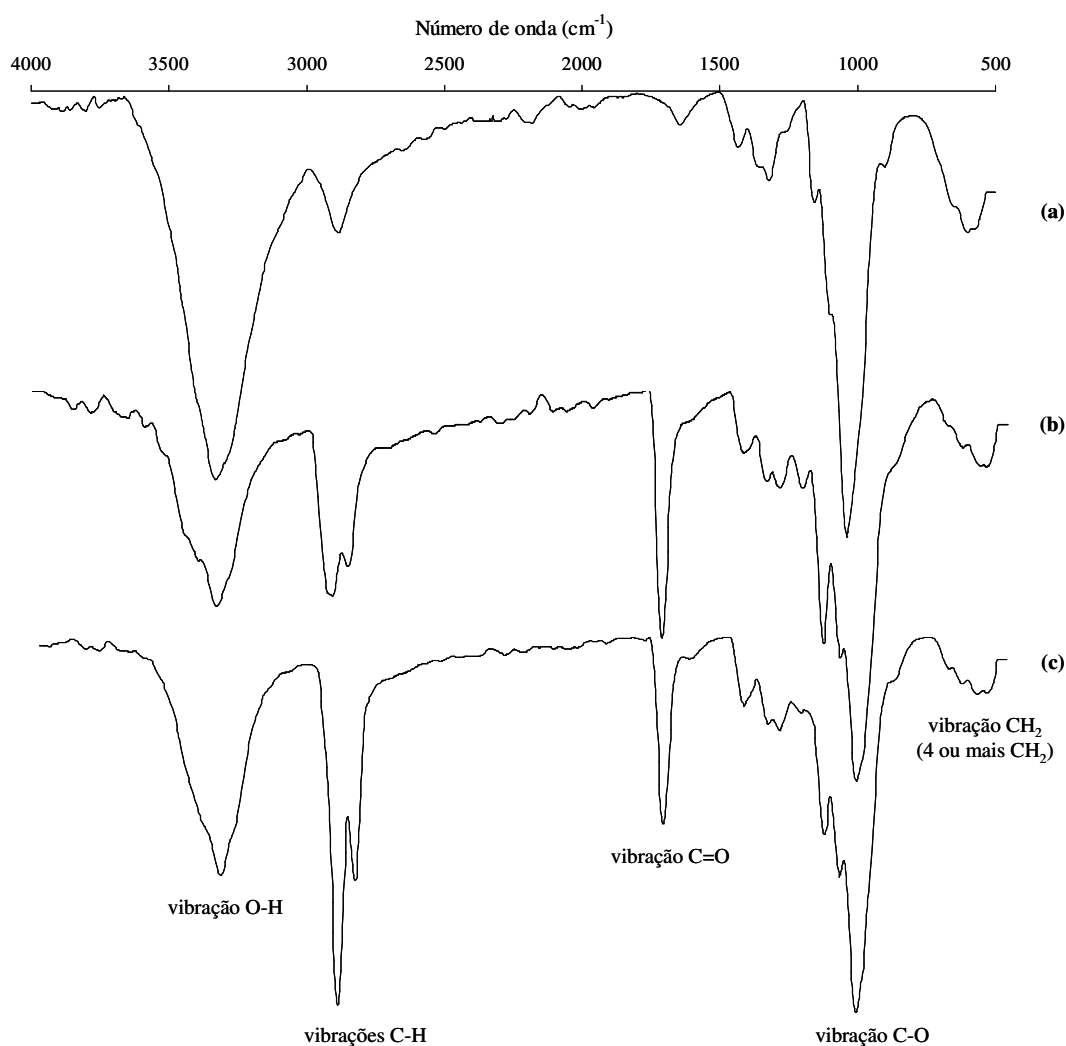


Figura 2.1. Espectros de FTIR-ATR das fibras de celulose não modificadas cel (a) e modificadas celC₆ (b) e celC₁₂ (c).

A comparação dos espectros de fibras de celulose antes e após modificação permite também confirmar a ocorrência da reacção de esterificação, nomeadamente pela diminuição da intensidade relativa da banda a 3300 cm⁻¹, atribuída às vibrações O-H da

celulose e ao aparecimento de uma banda a $1735\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$, característica dos grupos carbonilo de ésteres. O aumento da intensidade da banda na região $2850\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, referente a vibrações angulares C-H da cadeia alifática, assim como o aparecimento de uma banda a $\sim 710\text{ cm}^{-1}$, típica de vibrações CH_2 em compostos que possuem mais do que quatro grupos CH_2 , também corroboram a ocorrência da reacção entre as fibras de celulose e os cloretos de acilo.

Os espectros de FTIR-ATR permitem também comprovar o carácter hidrófobo adquirido pelas fibras de celulose após a modificação química através da diminuição da intensidade da banda a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, associada à adsorção de moléculas de água.

2.1.1.3. Difracção de Raios-X

Estudos de difracção de raios-X foram realizados com o intuito de avaliar o grau de cristalinidade das fibras de celulose. Os difractogramas de raios-X das fibras de celulose antes e após modificação química estão representados na figura 2.2.

As fibras de celulose não modificadas cel apresentam um padrão típico de XRD de celulose I, com os principais sinais de difracção a cerca de 14.9 , 16.3 , 22.5 e $34.5^\circ 2\theta$, atribuídos aos planos de difracção 101 , $10\bar{1}$, 002 e 004 , respectivamente [69].

As fibras de celulose modificadas celC₆ e celC₁₂ preservaram, em grande extensão, o perfil característico da celulose I, indicando deste modo que a modificação ocorreu essencialmente à superfície das fibras, sem afectar apreciavelmente a sua estrutura interna. Contudo, observou-se, em ambos os casos, um alargamento e uma diminuição das intensidades dos sinais cristalográficos atribuídos aos planos 101 e 002 .

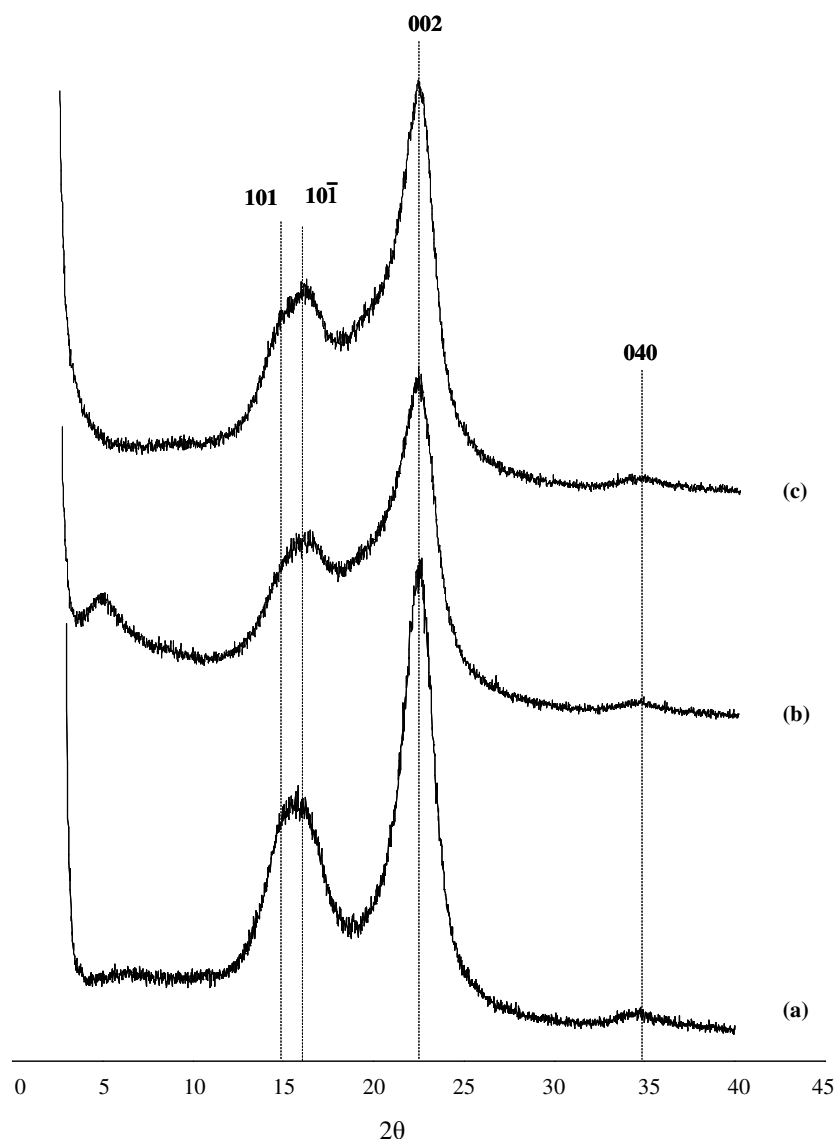


Figura 2.2. Difractogramas de Raios-X das fibras de celulose não modificadas cel (a) e modificadas celC₆ (b) e celC₁₂ (c).

Estas alterações foram acompanhadas pelo aumento da intensidade de difração a $2\theta=18^\circ$, normalmente correspondente a regiões menos ordenadas das cadeias de celulose. No entanto, também deve ser tido em conta que os sinais a valores de ângulos de difração 2θ entre 18° e 20° , podem também ser atribuídos a novas regiões ordenadas associadas à cristalização das cadeias alifáticas dos ésteres de celulose celC₆ e celC₁₂ [60].

2.1.1.4. Microscopia Electrónica de Varrimento

A análise por SEM dos substratos celulósicos antes e após modificação (figura 2.3) permitiu concluir que a esterificação, nas condições estudadas, não altera significativamente a morfologia das fibras celulósicas.

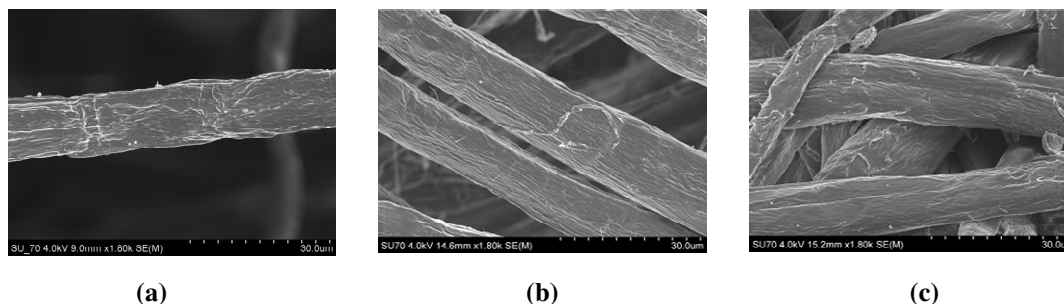


Figura 2.3. Imagens SEM das fibras de celulose não modificadas cel (a) e modificadas celC₆ (b) e celC₁₂ (c), com ampliação 1800x.

2.1.1.5. Termogravimetria

A estabilidade térmica das fibras de reforço foi avaliada por TGA, encontrando-se os termogramas das fibras de celulose e ésteres de celulose representados na figura 2.4 e os diversos parâmetros (Td_i , $Td_{máx}$, etc.) sumariados na tabela 2.2.

A decomposição térmica das fibras de celulose cel, figura 2.4 (a), obedece essencialmente a uma reacção de um único passo com uma temperatura máxima de decomposição a 373°C. Por outro lado, as fibras esterificadas celC₆ e celC₁₂, figura 2.4 (b) e (c), ilustram essencialmente uma decomposição em dois passos, com o primeiro passo de degradação Td_1 (~250°C) associado à fracção de fibras esterificadas, enquanto que o segundo Td_2 (~340-360°C) é atribuído à fracção de fibras de celulose não modificadas cel [60].

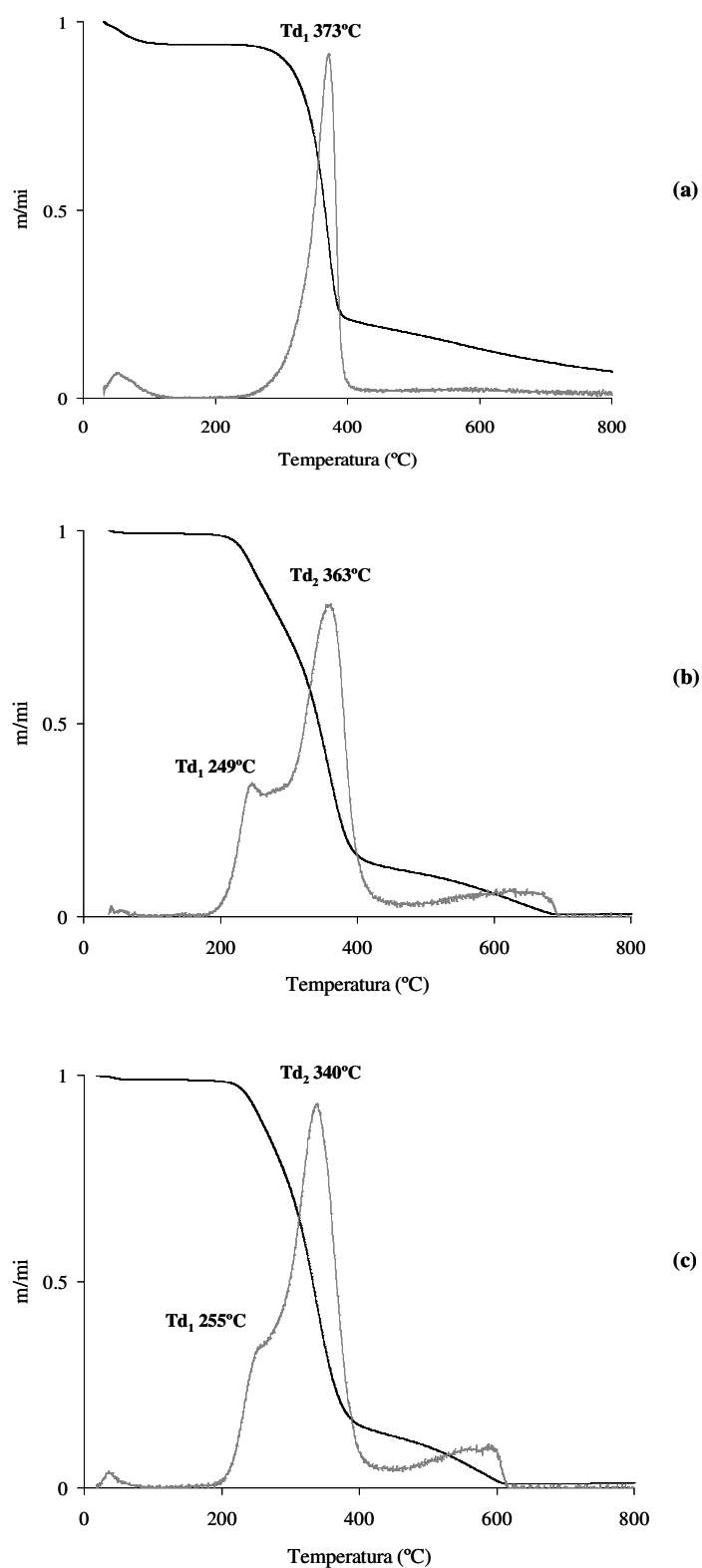


Figura 2.4. Termogramas das fibras de celulose não modificadas cel (a) e modificadas celC₆ (b) celC₁₂ (c) (sob fluxo de N₂).

De acordo com a tabela 2.2, as fibras de celulose esterificadas são menos estáveis que as fibras nativas pois iniciam a sua decomposição a uma temperatura inferior a 260°C, que corresponde à temperatura de degradação das fibras de celulose não modificadas cel. Este comportamento é normalmente atribuído ao decréscimo da cristalinidade das fibras associada à reacção de esterificação com ácidos gordos [70] e é consistente com estudos reportados por Jandura *et al.* com ésteres de celulose de ácidos gordos C₁₁ e C₁₈ [71].

Tabela 2.2. Dados termogravimétricos das fibras de celulose antes e após modificação química.

Amostra	GS	Perda de massa a 100°C (%)	Td _i (°C)	Td ₁ (°C)	Td ₂ (°C)
Cel	-	5.63	257	373 (61) ^a	-
celC ₆	0.51	0.68	189	249 (11)	360 (66)
celC ₁₂	0.35	1.08	190	257 (10)	341 (57)

^a valores entre parêntesis referem-se à percentagem de decomposição em Td₁ e Td₂

É de salientar que, comparativamente às fibras de celulose cel, houve uma considerável diminuição da perda de massa a 100°C, associada à perda de água, por parte das fibras de celulose celC₆ e celC₁₂ (88% e 81%, respectivamente), o que confirma também o incremento do carácter hidrófobo das fibras de celulose após esterificação.

2.1.1.6. Energia de superfície

A determinação da energia de superfície de sólidos pode ser efectuada através de medições de ângulos de contacto (θ) formados por líquidos que apresentem diferentes tensões superficiais. Na tabela 2.3 estão sumariados os valores dos ângulos de contacto formados com líquidos de polaridade diferente (água, etilenoglicol, formamida, diiodometano) e das energias de superfície (γ_s) das fibras de celulose antes e após esterificação. As componentes polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d) da energia foram calculadas usando a aproximação de Owens-Wendt's [72].

Tabela 2.3. Ângulos de contacto e valores de energia de superfície das fibras de celulose antes e após modificação química com os cloretos de hexanoílo e dodecanoílo.

Amostra	Ângulos de contacto (°)				γ_s^p	γ_s^d	γ_s
	Água	Etilenoglicol	Formamida	Diiodometano			
Cel	55.9 ± 1.2	50.4 ± 1.4	32.6 ± 1.9	37.2 ± 1.8	20.2	27.83	48.03
celC ₆	83.4 ± 2.8	73.7 ± 1.2	64.0 ± 1.5	42.5 ± 1.4	3.22	33.74	36.98
celC ₁₂	82.2 ± 2.1	77.5 ± 0.9	67.3 ± 1.4	43.1 ± 1.0	4.08	31.00	35.08

Valores expressos como uma média de cinco determinações imediatamente após a deposição da gota

O carácter hidrofóbico adquirido pelas fibras de celulose após modificação (celC₆ e celC₁₂) foi claramente demonstrado pelo aumento dos ângulos de contacto com líquidos polares (água, etilenoglicol e formamida). As alterações dos valores θ encontram-se associadas à diminuição do valor de energia de superfície γ_s das fibras modificadas celC₆ e celC₁₂ (36.98 e 35.08 mJm⁻², respectivamente) em relação às fibras de celulose não modificadas cel (~ 48 mJm⁻²). Isto deve-se essencialmente à redução significativa da componente polar γ_s^p , resultante da substituição dos grupos hidroxilo da superfície das fibras por cadeias alifáticas apolares.

2.1.2. Caracterização da matriz polimérica: poli(sebacato de etileno)

2.1.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

O poli(sebacato de etileno) PSE foi também caracterizado por FTIR-ATR, encontrando-se o respectivo espectro na figura 2.5.

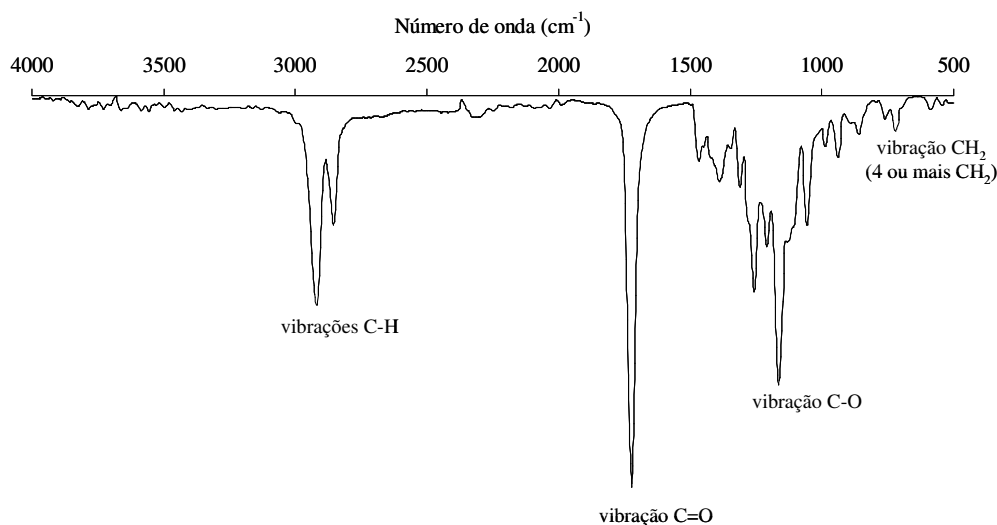


Figura 2.5. Espectro de FTIR-ATR do poli(sebacato de etileno) PSE.

O espectro de FTIR-ATR do poli(sebacato de etileno) PSE apresenta um padrão típico de um poliéster alifático, com a presença de duas bandas bem definidas a 2900 e 2850 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de deformação axial simétrica e assimétrica de C-H dos grupos CH_2 , respectivamente, e uma banda típica de absorção dos grupos carbonilo $\text{C}=\text{O}$ de ésteres alifáticos saturados, a 1750 cm^{-1} , associada às vibrações de deformação axial desse grupo. Por último, a banda correspondente à deformação axial assimétrica dos grupos éter alifáticos C-O ocorre aproximadamente a 1150 cm^{-1} . Normalmente, as bandas atribuídas às vibrações axiais C-C são fracas, surgindo na região compreendida entre 800-1000 cm^{-1} , e são, em geral, pouco úteis na identificação deste tipo de compostos.

2.1.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de RMN é uma técnica bastante útil na confirmação e caracterização estrutural de compostos orgânicos. O espectro de RMN ^1H do poli(sebacato de etileno) PSE está representado na figura 2.6, juntamente com a estrutura da unidade monomérica do polímero em questão.

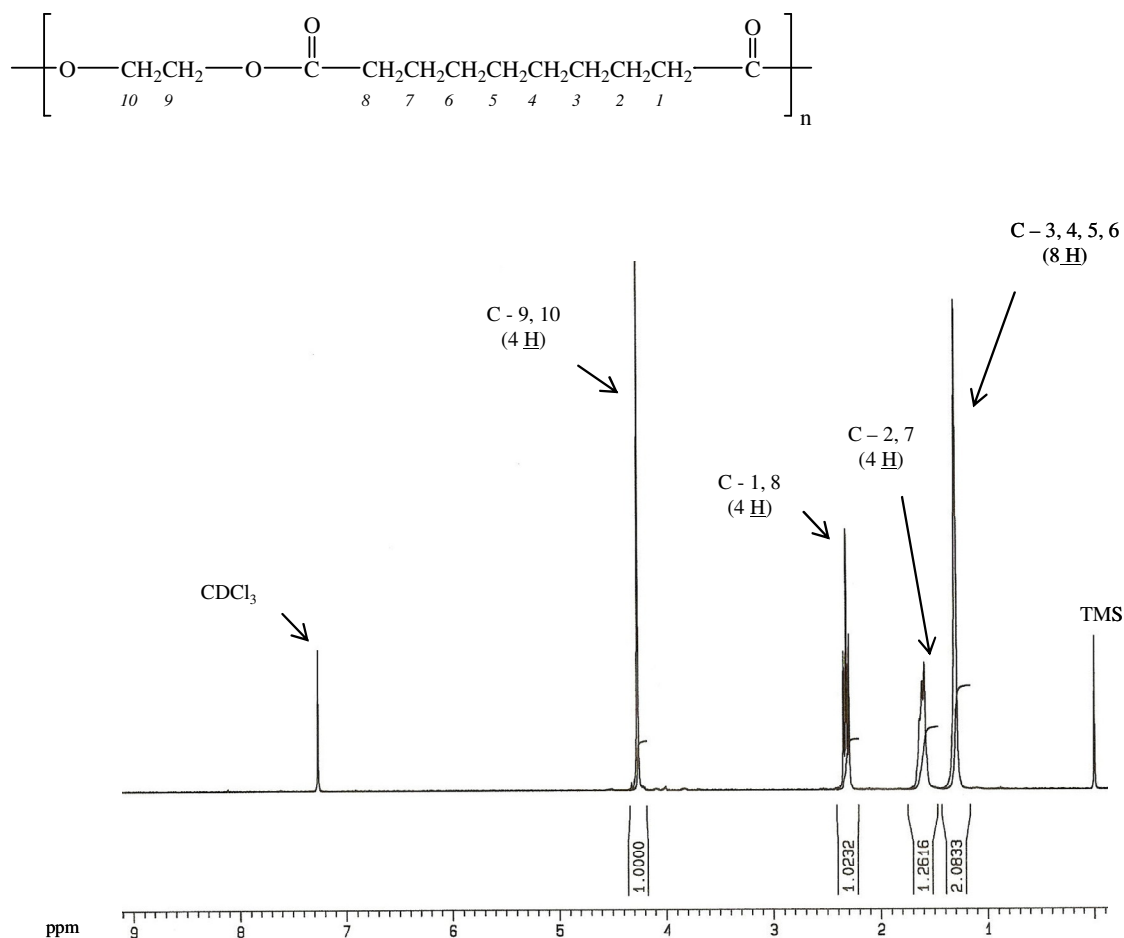


Figura 2.6. Espectro de RMN ¹H de poli(sebacato de etileno) PSE, CDCl₃, 300MHz, δ = 0-9 ppm.

Observa-se a existência de dois sinais, entre 1-2 ppm, correspondentes aos prótons alifáticos dos grupos CH₂ ligados entre si. O singuleto, com desvio químico menor, δ=1.30 (s, 8H), é atribuído aos prótons presentes nos carbonos C (3), (4), (5), e (6), enquanto que o multipletto, a δ=1.59-1.63 (m, 4H), integra os prótons dos C (2) e (7).

Na região compreendida entre 2-5 ppm, surge um tripleto, a δ=2.32 (t, J=7.58, 4H), referente aos prótons vizinhos aos grupos carbonilo, no C (1) e (8) e, por último, um singuleto, a desvios químicos superiores, δ=4.26 (s, 4H), atribuído aos prótons presentes nos C (9) e (10).

2.1.2.3. Termogravimetria

O poli(sebacato de etileno) PSE apresenta um processo de degradação térmica que ocorre essencialmente num único passo, figura 2.7, com temperatura de degradação inicial e máxima de 340 e 463°C, respectivamente. O padrão de degradação e estabilidade térmica são típicos de poliésteres alifáticos [73-75].

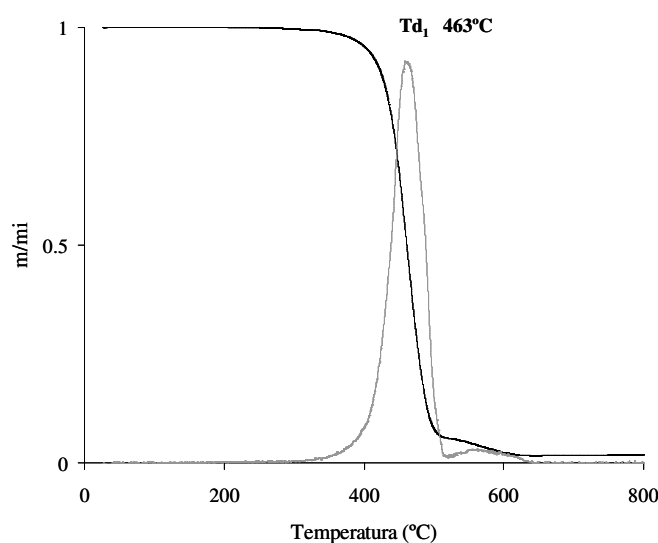


Figura 2.7. Termograma do poli(sebacato de etileno) PSE (sob fluxo de N₂).

2.1.2.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento

Na figura 2.8 está representada a curva de DSC do poli(sebacato de etileno) PSE, que indica uma temperatura de fusão de ~ 77°C, concordante com o valor encontrado na literatura (76°C) [45].

A existência de um ligeiro ombro no pico principal poderá indicar a presença de cristalitos de diferentes tamanhos ou, de duas formas cristalinas distintas do polímero.

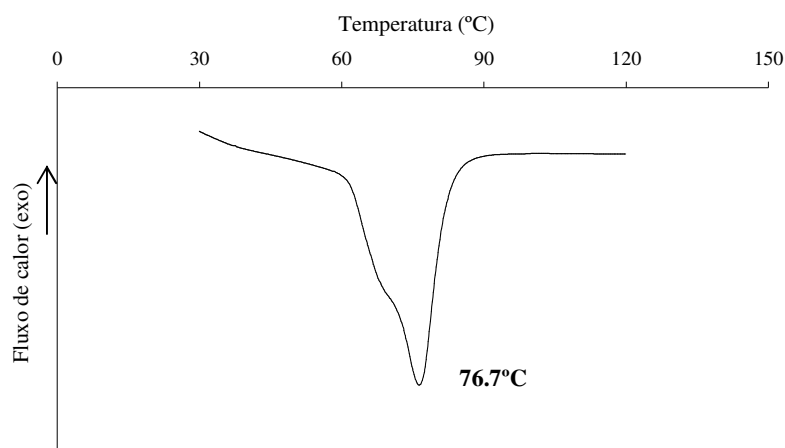


Figura 2.8. Curva de fusão DSC do poli(sebacato de etileno) PSE.

2.1.2.5. Energia de superfície

A energia de superfície do poli(sebacato de etileno) PSE foi igualmente determinada por medição de ângulos de contacto com água, etilenoglicol, formamida e diiodometano. Os valores dos ângulos de contacto obtidos com estes líquidos e as componentes polar e dispersiva da energia de superfície estão indicados na tabela 2.4.

Tabela 2.4. Ângulos de contacto e valores de energia de superfície do poli(sebacato de etileno) PSE.

Amostra	Ângulos de contacto (°)				γ_s^p	γ_s^d	γ_s
	Água	Etilenoglicol	Formamida	Diiodometano			
PSE	72.8 ± 1.9	63.9 ± 1.6	53.0 ± 0.2	29.3 ± 0.2	4.20	36.04	40.24

Valores expressos como uma média de cinco determinações imediatamente após a deposição da gota

O PSE apresenta uma energia de superfície ($\sim 40 \text{ mJm}^{-2}$) onde a contribuição do componente polar é bastante reduzida. Comparando este valor com os obtidos para as fibras de celulose modificadas celC₆ e celC₁₂ podemos concluir que apresentam valores muito semelhantes, mesmo em termos das contribuições polar e dispersiva, indicando uma potencial compatibilidade entre estas fibras e a matriz.

2.2. Caracterização dos materiais compósitos

Após a caracterização das fibras de celulose (nativas e esterificadas) e do poli(sebacato de etileno), procedeu-se à preparação dos respectivos materiais compósitos com diferentes proporções dos dois componentes, como indicado na tabela 2.5.

Tabela 2.5. Composições dos materiais compósitos.

Amostra	Fibras de celulose (%)			Matriz (%)
	cel	celC ₆	celC ₁₂	
PSE	-	-	-	100
PSE/cel	15	-	-	85
PSE/cel	30	-	-	70
PSE/celC ₆	-	15	-	85
PSE/celC ₆	-	30	-	70
PSE/celC ₁₂	-	-	15	85
PSE/celC ₁₂	-	-	30	70

Após a mistura das fibras de celulose com a matriz e posterior processamento através de moldagem por injeção foi possível identificar, a olho nu, a presença de aglomerados de fibras de celulose nos compósitos PSE/cel, resultante da fraca adesão entre as fibras de celulose não modificadas cel e a matriz. Pelo contrário, para os compósitos com fibras de celulose modificadas, PSE/celC₆ e PSE/celC₁₂, não se observaram aglomerados de fibras, sugerindo uma boa adesão interfacial entre os componentes.

Os materiais compósitos foram caracterizados, química e estruturalmente, através de técnicas de análise térmica (TGA e DSC), de imagem (SEM) e mecânico-dinâmica (DMA). As propriedades mecânicas, nomeadamente a resistência à tracção, e a absorção de água pelos materiais foram também avaliados. Apresenta-se em seguida uma descrição detalhada dos resultados obtidos.

2.2.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento

Propriedades térmicas como a temperatura de fusão T_f e entalpia de fusão ΔH_f , obtidos por estudos de Calorimetria Diferencial de Varrimento DSC, estão sumariados na tabela 2.6. A temperatura de fusão T_f e variação de entalpia de fusão ΔH_f foram determinadas pelos picos e área das curvas de fusão, respectivamente. O grau de cristalinidade χ_c do poli(sebacato de etileno) PSE nos compósitos pode ser calculado pela expressão seguinte

$$\chi_c = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \right) \times \left(\frac{100}{w} \right)$$

onde w se refere à fracção da matriz no material compósito e, ΔH_f e ΔH_f^0 à variação de entalpia de fusão experimental e da matriz PSE 100% cristalina (~128 J/g), respectivamente [45].

Tabela 2.6. Parâmetros obtidos a partir das curvas de fusão do poli(sebacato de etileno) PSE e dos materiais compósitos.

Amostra	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
PSE	76.7	66.1	51.6
PSE/cel (85/15)	76.8	53.5	49.2
PSE/cel (70/30)	76.4	42.6	47.6
PSE/celC ₆ (85/15)	75.9	54.5	50.1
PSE/celC ₆ (70/30)	76.3	43.9	49.0
PSE/celC ₁₂ (85/15)	76.4	55.3	50.1
PSE/celC ₁₂ (70/30)	75.6	44.1	49.2

A temperatura de fusão está directamente relacionada com os domínios cristalinos da matriz polimérica, que podem ser afectados na presença de fibras; contudo, verifica-se que a incorporação de fibras de celulose não modificadas e esterificadas na matriz de poli(sebacato de etileno) PSE não altera significativamente o valor da sua temperatura de fusão (76°C), independentemente da quantidade de reforço presente no compósito e da cadeia

alifática do ácido. Isto sugere que o tamanho dos domínios cristalinos permanecem na matriz. Estes resultados são consistentes com os publicados por diversos autores que estudaram compósitos baseados em fibras celulósicas [62, 76-79].

Por outro lado, a entalpia de fusão é claramente afectada pela presença de fibras. Para todos os sistemas, a diminuição da variação de entalpia de fusão ΔH_f com o aumento da fracção de reforço está, obviamente, associada à diminuição da fracção de matriz no compósito.

Relativamente aos valores da cristalinidade χ_c , não se registam alterações apreciáveis no grau de cristalinidade da matriz com a adição de fibras, havendo um decréscimo pouco significativo na presença de maiores proporções de reforço. Estas observações são fundamentadas por diversos estudos publicados acerca do efeito de reforços celulósicos na cristalização de matrizes poliméricas LDPE [62], PLA [80], PBAT [76, 77], PHB [81], PHBV [82].

2.2.2. Termogravimetria

Os termogramas dos vários materiais compósitos estão representados na figura 2.9 e os respectivos parâmetros resultantes da análise termogravimétrica sumariados na tabela 2.7 onde, para efeitos comparativos, são também indicados os valores referentes ao PSE e fibras de celulose no estado puro.

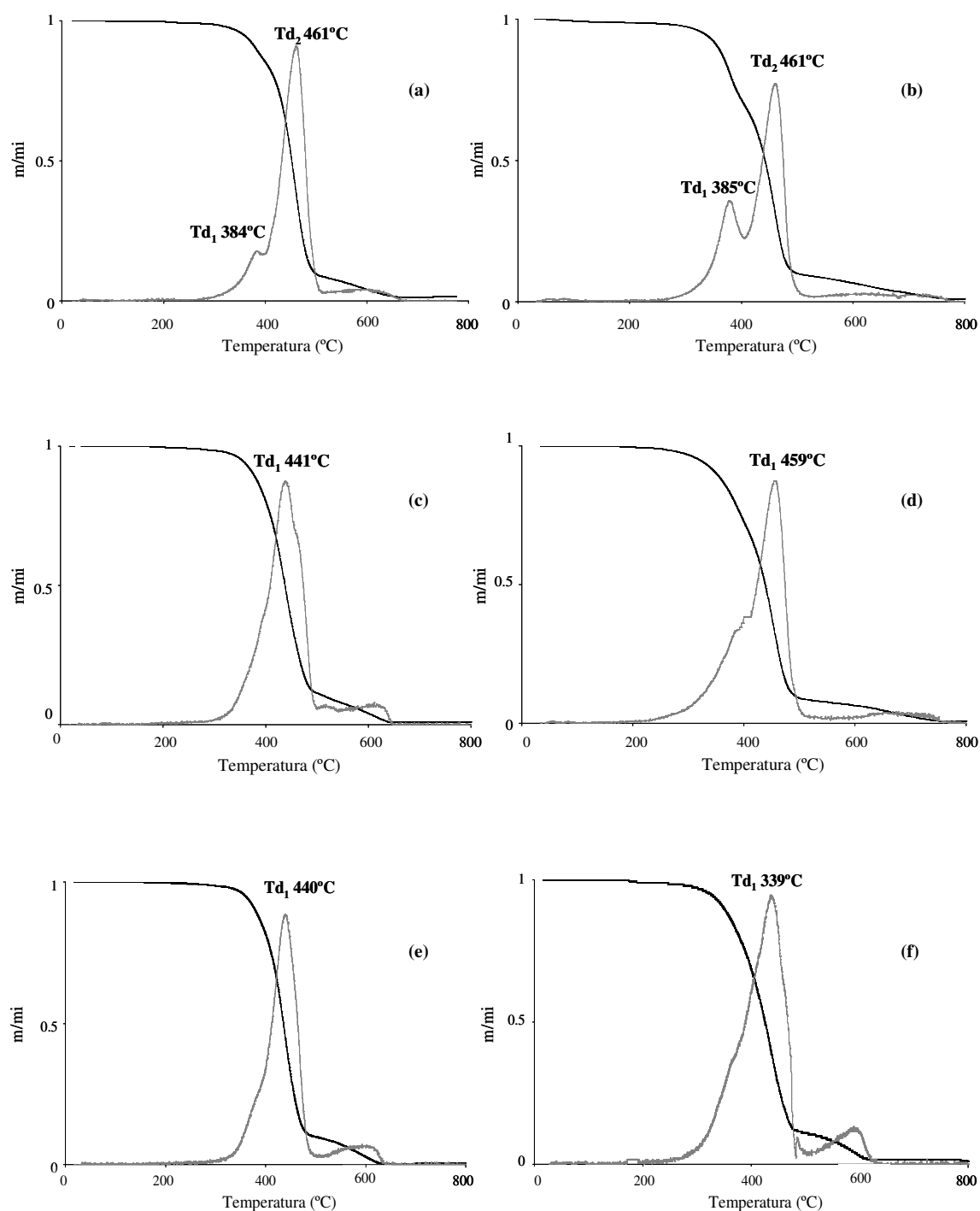


Figura 2.9. Termogramas dos materiais compósitos PSE/cel (85/15) (a) PSE/cel (70/30) (b) PSE/celC₆ (85/15) (c) PSE/celC₆ (70/30) (d) PSE/celC₁₂ (85/15) (e) e PSE/celC₁₂ (70/30) (f) (sob fluxo de N₂).

A decomposição térmica dos compósitos com fibras de celulose não modificadas PSE/cel (85/15) e (70/30), figura 2.9 (a) e (b), segue uma reacção essencialmente em dois passos distintos, enquanto que nos compósitos reforçados com fibras esterificadas, figura

2.9 (c)-(f), ocorre essencialmente num passo. Estes resultados mostram que no caso dos compósitos com fibras de celulose não modificadas não existe, como esperado, uma boa compatibilidade entre as fibras (polares) e a matriz polimérica (apolar) e, portanto, apresentam comportamentos térmicos distintos e isolados. Pelo contrário, os compósitos com fibras de celulose modificadas indicam uma adesão satisfatória entre os constituintes dos materiais, justificando deste modo a modificação superficial das fibras de celulose.

Tabela 2.7. Dados termogravimétricos dos materiais compósitos e seus constituintes no estado puro.

Amostra	Perda de massa a 100°C (%)	Td _i (°C)	Td ₁ (°C)	Td ₂ (°C)
PSE	0.15	340	463 (53) ^a	-
cel	5.63	257	373 (61)	-
celC ₆	0.68	189	249 (11)	360 (66)
celC ₁₂	1.08	190	257 (10)	341 (57)
PSE/cel (85/15)	0.13	280	384 (11)	461 (61)
PSE/cel (70/30)	0.69	269	385 (20)	461 (70)
PSE/celC ₆ (85/15)	0.09	242	441 (54)	-
PSE/celC ₆ (70/30)	0.12	232	459 (71)	-
PSE/celC ₁₂ (85/15)	0.06	291	440 (45)	-
PSE/celC ₁₂ (70/30)	0.08	249	439 (63)	-

^a Valores entre parêntesis referem-se à percentagem de decomposição em Td₁ e Td₂

Nos compósitos PSE/cel, a primeira etapa de degradação Td₁ é atribuída à fracção de fibras, ao passo que a segunda Td₂ corresponde à matriz polimérica. Os valores obtidos são similares aos expressos para os componentes puros, indicando um ligeiro incremento na estabilidade térmica das fibras de celulose não modificadas cel; porém, as variações são menos relevantes para a matriz de poli(sebacato de etileno) PSE (~2°C).

Estes resultados são consistentes com os publicados por diversos autores que estudaram compósitos com elementos de reforço não modificados [76, 80, 83].

A incorporação das fibras de celulose na matriz termoplástica PSE conduziu também, em todos os sistemas, a um aumento apreciável na temperatura de decomposição térmica inicial e na região Td₁, sendo este efeito mais pronunciado para os materiais

reforçados com fibras de celulose modificadas PSE/celC₆ e PSE/celC₁₂. Nestes compósitos, a temperatura de degradação térmica máxima é ligeiramente inferior (2-3°C) à temperatura de decomposição do PSE puro (463°C), sendo estes valores praticamente desprezíveis, mas bastante superior à obtida para as fibras de celulose modificadas correspondentes, confirmando, como já referido, a elevada compatibilidade entre as fibras e a matriz. Existem na literatura alguns estudos que revelaram um comportamento similar utilizando fibras celulósicas tratadas [84, 85].

Outro aspecto de grande relevância é a perda de massa observada a 100°C. Nos compósitos reforçados com fibras de celulose não modificadas cel, assiste-se a um aumento da percentagem de decomposição para PSE/cel (70/30) relativamente ao PSE/cel (85/15), devido à presença de quantidades superiores de fibras de celulose de natureza hidrofílica. Já no caso dos compósitos com fibras de celulose modificadas PSE/celC₆ e PSE/celC₁₂ não se verificam alterações apreciáveis na perda de massa, a esta temperatura.

2.2.3. Ensaio mecânicos: testes de tracção

As curvas tensão *versus* deformação do poli(sebacato de etileno) PSE e dos respectivos compósitos com fibras de celulose estão representadas na figura 2.10. Como se pode verificar, a matriz apresenta uma elevada ductilidade. De forma a simplificar a análise das curvas atribuídas aos materiais compósitos, apresenta-se uma ampliação da porção de interesse.

A adição de fibras de celulose, quer as não modificadas quer as esterificadas, aumentam consideravelmente o módulo de Young do material compósito onde se inserem, assim como a força de tensão máxima, comparativamente à matriz de poli(sebacato de etileno) PSE pura (0.6 GPa). Observa-se que, para o mesmo tipo de compósito PSE/fibras de celulose nas proporções 70/30, se assiste a uma menor elongação do material e, portanto, estes compósitos são mais rígidos que os seus análogos com 15% de fibra. Este comportamento é resultante dos valores superiores de módulo de elasticidade e força de tensão máxima para maiores proporções de reforço, excepto no caso dos materiais compósitos PSE/celC₁₂.

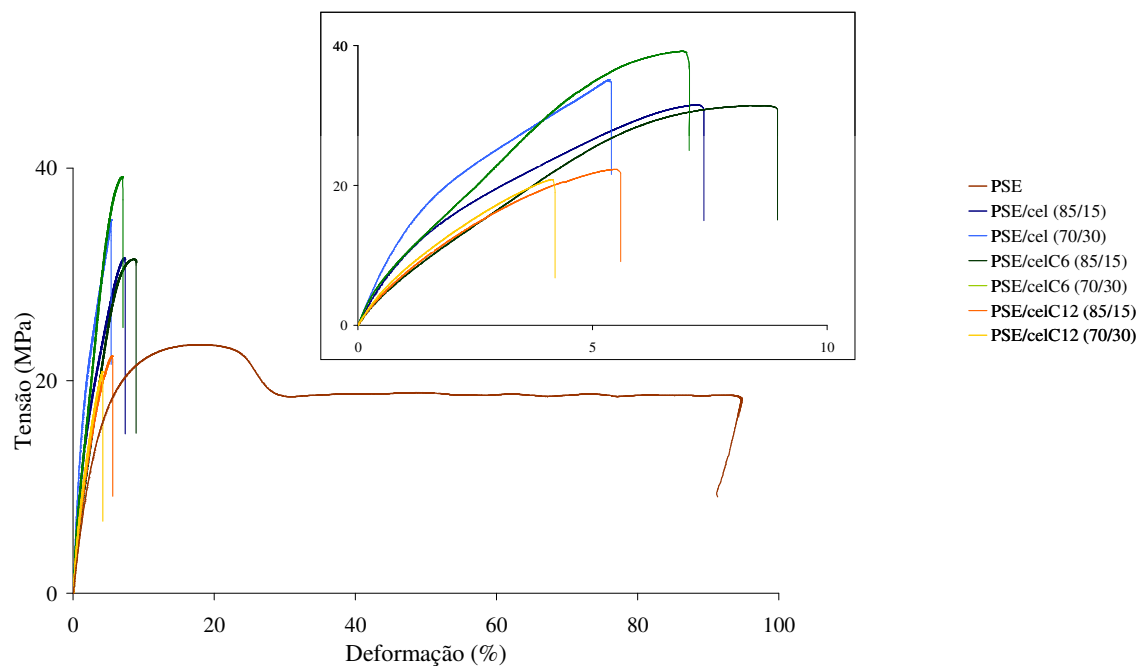


Figura 2.10. Curvas tensão *versus* deformação do poli(sebacato de etileno) PSE e dos materiais compósitos.

O efeito da quantidade de fibra no módulo de Young, na tensão máxima de ruptura e na elongação até à ruptura do material compósito encontra-se representada nas figuras 2.11 a-c.

Como referido anteriormente, em todos os sistemas PSE reforçado com fibras de celulose, o módulo de Young aumentou consideravelmente com a quantidade de fibra. (figura 2.11(a)). Surpreendentemente, os compósitos com fibras de celulose não modificadas *cel* apresentam módulos de elasticidade superiores aos dos compósitos com fibras modificadas *celC₆* e *celC₁₂*, particularmente relativos aos compósitos PSE/*celC₁₂*. Por um lado, este resultado deve-se à baixa dispersão do agente de reforço na matriz, resultante da presença de aglomerados de fibras, obviamente mais significativa na presença de maiores proporções de reforço. Desta forma, a tensão necessária para promover a fractura do provete é fortemente inflacionada pela presença dos aglomerados de fibras que apresentam uma elevada resistência (figura 2.11 (b)). Estes materiais apresentam portanto uma reduzida homogeneidade e, conseqüentemente, propriedades mecânicas pouco satisfatórias. De facto, esta constatação é suportada pelos resultados obtidos por Termogravimetria, descritos anteriormente, e por Microscopia Electrónica de Varrimento, como veremos adiante.

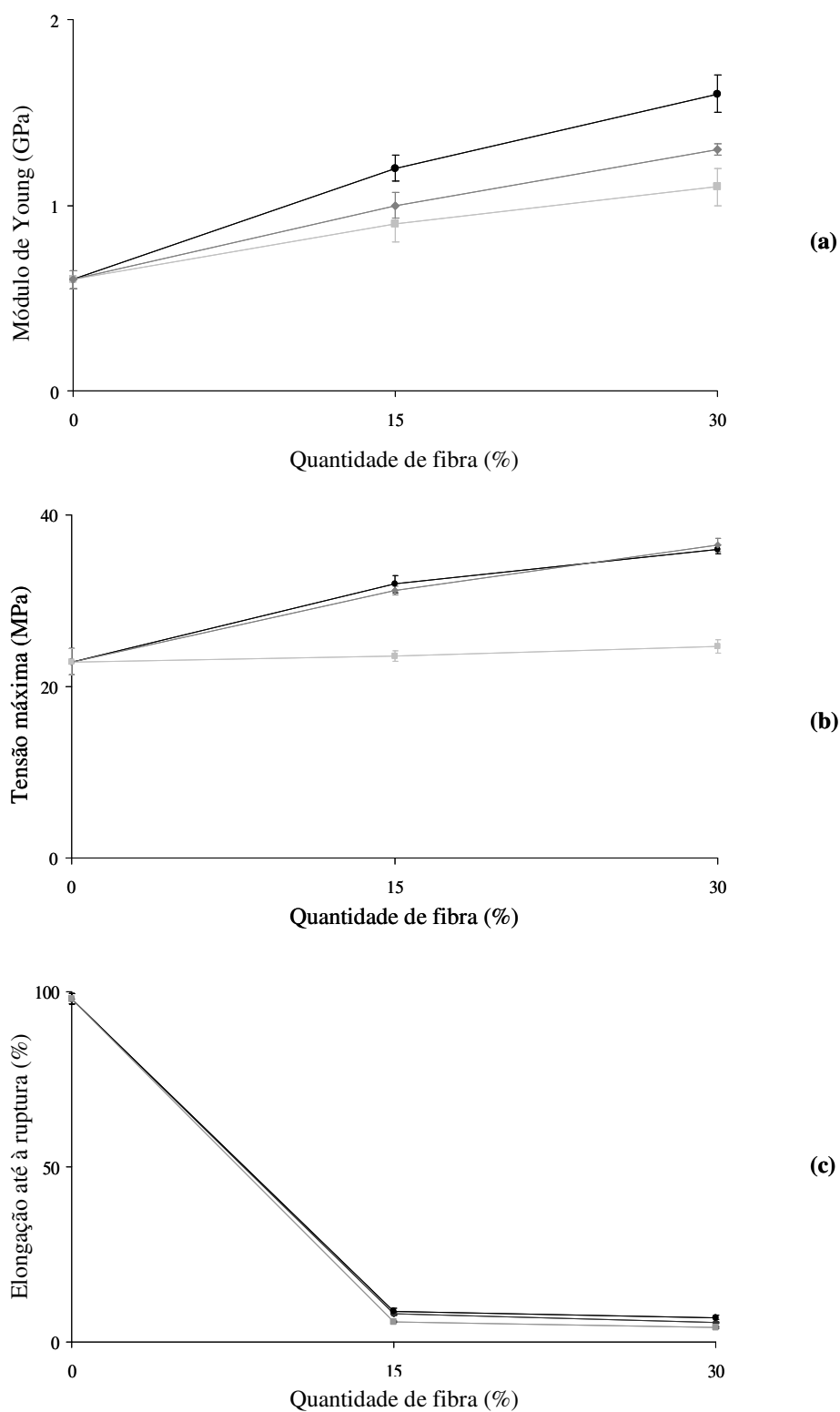


Figura 2.11. Dependência do módulo de Young (a) tensão máxima (b) e elongação até à ruptura (c) com a quantidade de fibras de celulose não modificadas cel (●), e modificadas celC₆ (◆) celC₁₂ (■).

Adicionalmente, o comportamento dos compósitos com fibras celC₁₂ comparativamente aos correspondentes com celC₆, visto estas apresentarem características superficiais semelhantes, só poderá ser justificado com base na possível fragilização das fibras durante a modificação, embora estas alterações não sejam visíveis por SEM e por XRD. De facto, este ácido representa uma excepção pois, como publicado recentemente, mesmo em tolueno se observou a destruição completa da estrutura cristalina da celulose para tempos de reacção de 4 e 6 horas [60].

Existem na literatura alguns estudos que demonstram resultados similares aos obtidos neste trabalho, nos quais compósitos com fibras de celulose tratadas não manifestam propriedades mecânicas superiores aos materiais não modificados [62, 63].

2.2.4. Análise mecânico-dinâmica

A análise mecânico-dinâmica apresenta-se como uma das técnicas mais sensíveis disponíveis de caracterização e interpretação do comportamento mecânico dos materiais. Em seguida serão descritos os resultados obtidos de estudos preliminares com os compósitos em estudo, sendo porém necessário retomar estes estudos, de modo a obter resultados mais conclusivos.

Na figura 2.12 está representado o gráfico do módulo elástico E' *versus* temperatura dos materiais compósitos PSE/fibras de celulose e do poli(sebacato de etileno) PSE puro.

Pode-se observar que todos os compósitos mostram valores superiores de módulo elástico relativamente ao PSE puro, em toda a faixa de temperatura estudada, como consequência da incorporação das fibras de celulose. Atendendo ao facto de que o grau de cristalinidade dos compósitos é aproximadamente constante, o incremento do módulo elástico é atribuído ao efeito de reforço proporcionado pelas fibras de celulose.

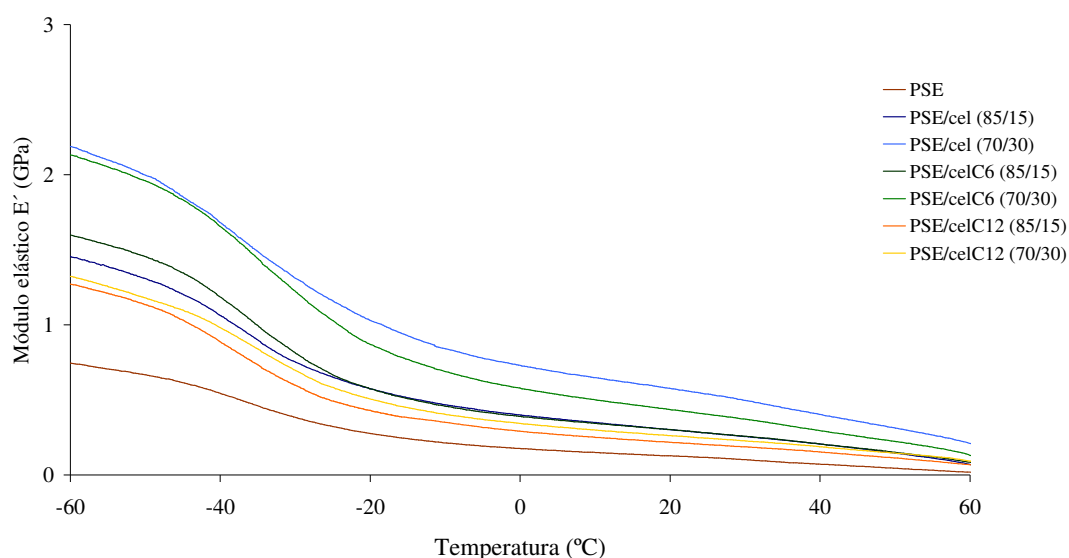


Figura 2.12. Módulo elástico E' do poli(sebacato de etileno) PSE e dos materiais compósitos PSE/fibras de celulose.

O módulo elástico E' aumenta com a fracção de reforço existente no compósito, obtendo valores superiores de módulo para os compósitos com 30% de fibra. Estas observações são consistentes com estudos publicados por diversos investigadores com compósitos de matriz polimérica baseados em fibras celulósicas [28, 62, 80, 86].

Para além disso, os resultados encontram-se também perfeitamente de acordo com os obtidos por ensaios de tracção, descritos anteriormente. Contudo, é importante assinalar que o módulo obtido por testes mecânico-dinâmicos, o módulo elástico E' , não equivale ao módulo dado pelas curvas tensão *versus* deformação, o módulo de Young E , sendo que $E \sim 3E'$ [49]. Por exemplo, os compósitos PSE/celC₆ (70/30), a $\sim 20^\circ\text{C}$, possuem um módulo de Young e elástico de 1.3 e 0.4 GPa, respectivamente.

A variação do módulo em função da temperatura para os vários sistemas segue o mesmo padrão, ocorrendo um decréscimo apreciável do módulo elástico no intervalo de temperatura de -40 a -20°C , correspondente à transição vítrea ou processo de relaxação α . Todavia, a diminuição dos valores é mais significativa para os compósitos do que para a matriz PSE pura.

É importante ter em consideração que dificilmente se encontra uma temperatura de transição vítrea bem definida, ocorrendo numa gama de temperatura. A temperatura de transição vítrea pode ser determinada de diversas formas, nomeadamente através dos picos

representados em gráficos do módulo elástico E' , do módulo viscoso E'' e da tangente de perda $\tan \delta$, em função da temperatura. Porém, é necessário ter sempre presente que, geralmente, os valores obtidos por estes métodos podem diferir entre si. Neste trabalho, a análise de temperatura de transição vítrea foi realizada com base no gráfico módulo viscoso E'' , por apresentar valores aproximados aos obtidos no gráfico módulo elástico E' *versus* temperatura.

Na figura 2.13 encontra-se o gráfico do módulo viscoso E'' para os diferentes materiais compósitos, onde se ilustram dois processos de relaxação ou transição, a transição α e a transição α^* .

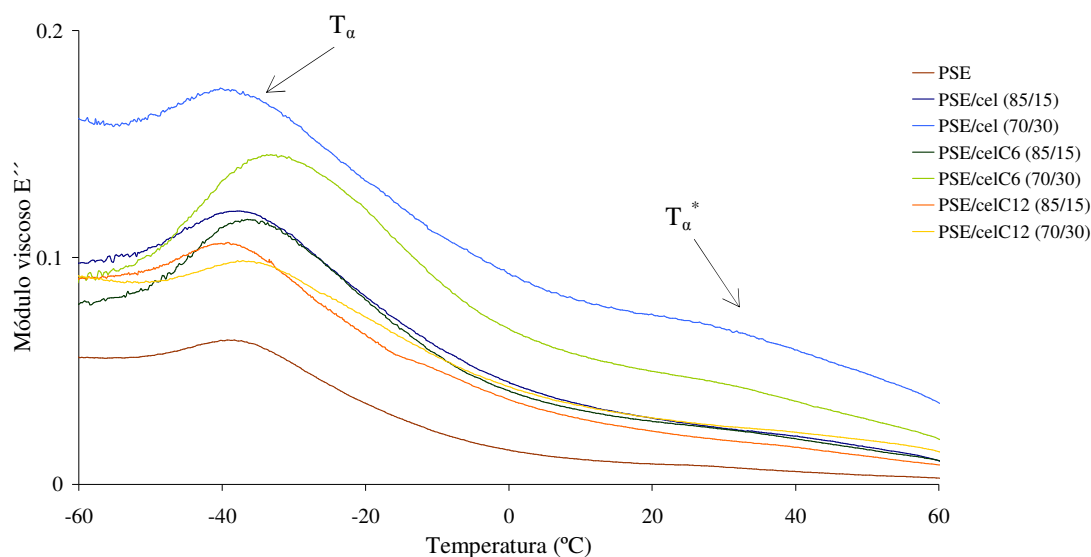


Figura 2.13. Módulo viscoso E'' do poli(sebacato de etileno) PSE e dos materiais compósitos PSE/fibras de celulose

Como foi referido anteriormente, a transição α é usualmente representada pela transição vítrea T_g , associada aos movimentos moleculares das cadeias poliméricas em regiões amorfas não restritas da matriz.

Na tabela 2.8 estão indicados os valores de temperatura de transição vítrea do poli(sebacato de etileno) PSE.

Tabela 2.8. Temperatura de transição vítrea do poli(sebacato de etileno) PSE.

Amostra	T _g (°C)
PSE	-37.7
PSE/cel (85/15)	-38.0
PSE/cel (70/30)	-37.6
PSE/celC6 (85/15)	-35.5
PSE/celC6 (85/30)	-32.0
PSE/celC12 (85/15)	-37.8
PSE/celC12 (85/30)	-35.8

De acordo com a tabela 2.8, para todos os compósitos reforçados com 15% de fibra, as alterações nos valores de temperatura de transição vítrea do poli(sebacato de etileno), comparativamente à matriz pura, são praticamente inexistentes, sustentando o facto a presença de pequenas quantidades reforço não afecta de forma apreciável a mobilidade das cadeias poliméricas da matriz.

No caso dos compósitos reforçados com 30% de fibra, observa-se um ligeiro incremento, embora pouco significativo, da temperatura de transição vítrea da matriz polimérica para os compósitos com fibras de celulose modificadas, sendo este efeito mais significativo para o sistema PSE/celC₆ (70/30). Este resultado pode ser interpretado com base na restrição de mobilidade das cadeias poliméricas da matriz na presença de maiores proporções de fibra, resultante da boa adesão interfacial. O desvio dos valores de transição vítrea para temperaturas superiores tem sido registado por vários investigadores [28, 87-89].

A transição α^* corresponde a uma gama de temperaturas que, por vezes, não é muito visível para polímeros no seu estado puro, tornando-se mais notória para os materiais compósitos, particularmente na presença de maiores proporções de reforço.

Segundo a figura 2.13, a curva correspondente ao compósito PSE/cel (70/30) mostra uma transição α^* relativamente intensa, quando comparado com os compósitos restantes. Esta observação indica que a presença de fibras de celulose não modificadas cel induz a formação de zonas amorfas rígidas (defeitos), predominantemente perto da interface fibra/matriz, resultante da fraca adesão fibra/matriz nestes materiais.

Nos compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas celC₆ e celC₁₂, a intensidade da transição α^* não é significativa, levando a crer que a presença de defeitos na

matriz é insignificante, corroborando a boa adesão interfacial entre as fibras de celulose modificadas e a matriz.

Na figura 2.14 está representado o gráfico da tangente de perda $\tan \delta$ em função da temperatura dos materiais compósitos e da matriz de poli(sebacato de etileno) PSE.

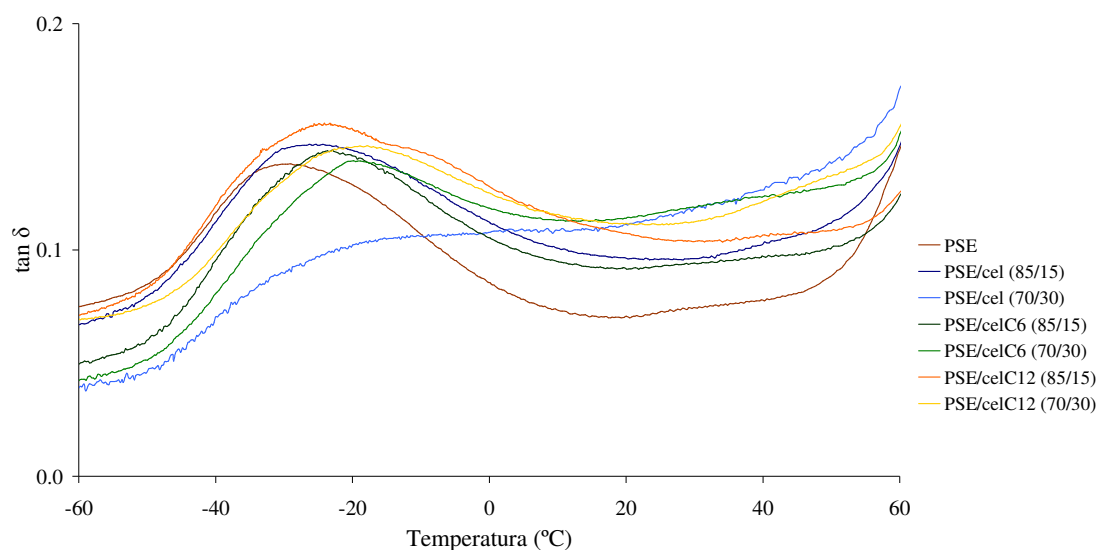


Figura 2.14. Tangente de perda $\tan \delta$ do poli(sebacato de etileno) PSE e dos materiais compósitos PSE/fibras de celulose.

Seria de esperar que a curva correspondente à matriz pura apresentasse um pico bem definido e intenso, resultante da pouca restrição na mobilidade das cadeias, assumindo o valor mais elevado de $\tan \delta$.

Contudo, é possível observar que, para o mesmo sistema, a intensidade do pico é menor, na presença de maiores proporções de fibras. Observa-se também que as curvas de amortecimento $\tan \delta$ dos compósitos mostram um deslocamento dos máximos das curvas para temperatura ligeiramente superiores, à medida que a quantidade de fibra presente no compósito aumenta. Este comportamento deve-se ao movimento restrito de moléculas poliméricas, para proporções superiores de reforço.

2.2.5. Microscopia Electrónica de Varrimento

A análise por SEM das zonas de fractura dos materiais compósitos, permitiu analisar a dispersão das fibras na matriz polimérica e avaliar a adesão interfacial entre ambos os componentes que constituem o material.

As imagens das figuras 2.15 e 2.16, referentes aos compósitos reforçados com fibras de celulose não modificadas cel, ilustram nitidamente a superfície limpa das fibras, resultante da fraca adesão entre as fibras e a matriz que, consequentemente, conduziu à remoção das fibras da matriz (*pull-out*) durante a fractura. Como foi referido anteriormente, é possível identificar, a olho nu, nos compósitos PSE/cel, aglomerados de fibras, particularmente para compósitos reforçados com 30% de fibras, confirmando deste modo, a baixa dispersão das fibras na matriz.

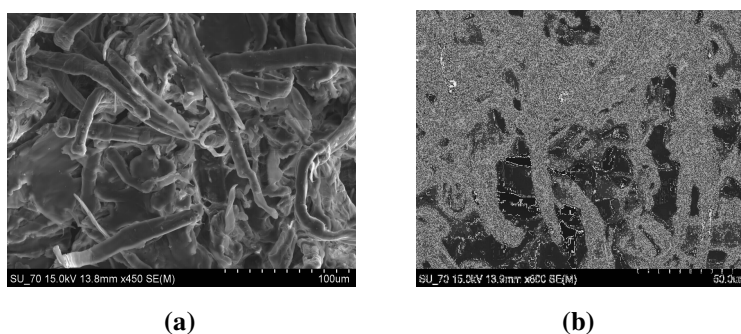


Figura 2.15. Imagens SEM da superfície de fractura dos compósitos PSE/cel (85/15) com ampliação 450x (a) e 800x (b).

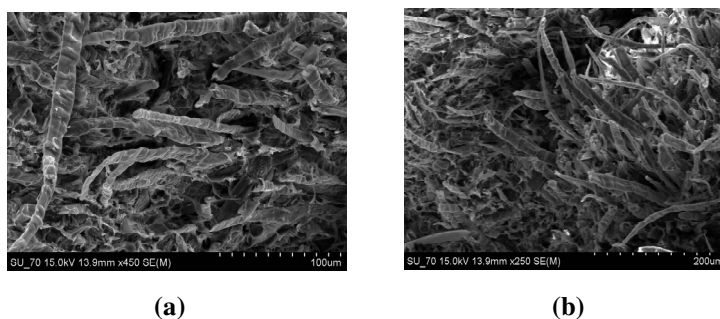


Figura 2.16. Imagens SEM da superfície de fractura dos compósitos PSE/cel (70/30) com ampliação 450x (a) e 800x (b).

As micrografias correspondentes aos compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas, PSE/celC₆ e PSE/celC₁₂, estão apresentadas nas figuras 1.17-2.20. Contrariamente aos compósitos com fibras não modificadas, observou-se uma boa dispersão das fibras modificadas na matriz e, consequentemente, ausência de aglomerados. Não se observa um padrão de arrancamento de fibras, ocorrendo a fractura da fibra junto à superfície da matriz, sem provocar a remoção da mesma, traduzindo-se numa boa adesão interfacial entre as fibras de celulose modificadas e a matriz PSE. Estes resultados são perfeitamente consistentes com diversos estudos realizados com compósitos baseados em fibras de celulose modificadas e não modificadas com matrizes de PP [28, 63, 90], LDPE [62].

As interpretações das imagens SEM corroboram claramente a interpretação apresentada para os resultados dos ensaios mecânicos.

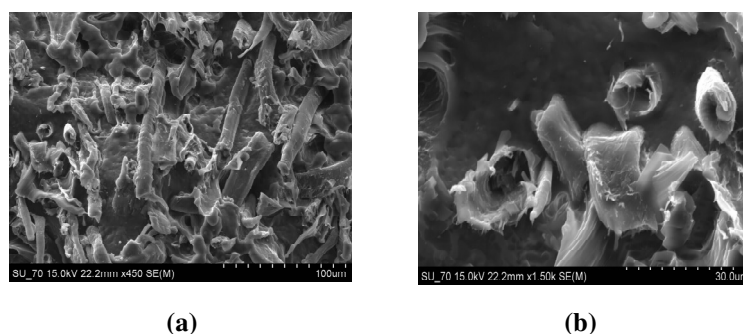


Figura 2.17. Imagens SEM da superfície de fractura dos compósitos PSE/celC₆ (85/15) com ampliação 450x (a) e 1500x (b).

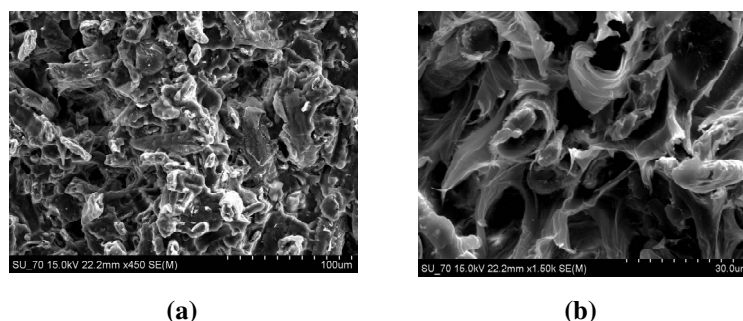


Figura 2.18. Imagens SEM da superfície de fractura dos compósitos PSE/celC₆ (70/30) com ampliação 450x (a) e 1500x (b).

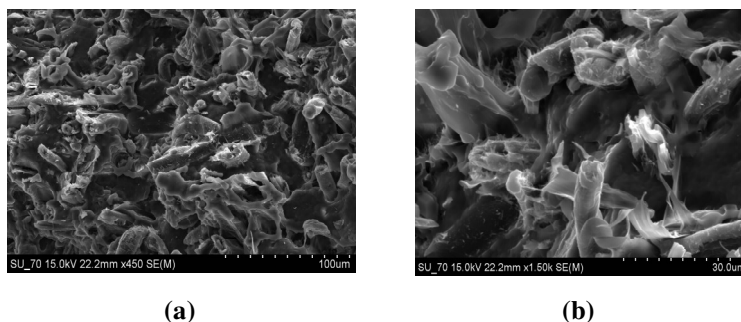


Figura 2.19. Imagens SEM da superfície de fractura dos compósitos PSE/celC₁₂ (85/15) com ampliação 450x (a) e 1500x (b).

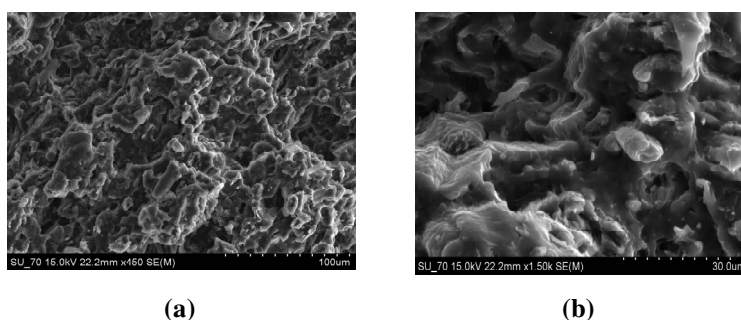


Figura 2.20. Imagens SEM da superfície de fractura dos compósitos PSE/celC₁₂ (70/30) com ampliação 450x (a) e 1500x (b).

2.2.6. Determinação de absorção de água

A absorção de água pelos materiais compósitos foi determinada por imersão dos provetes em água destilada durante 30 dias. Os resultados destes ensaios estão representados na figura 2.21.

Segundo a figura 2.21, observa-se que todos os compósitos absorveram água, sendo que à medida que o tempo decorreu a cinética de absorção foi diminuindo, conduzindo a uma plataforma de valores correspondentes à absorção de água no equilíbrio.

Como seria de esperar, a difusão da água entre as cadeias poliméricas do poli(sebacato de etileno) PSE é baixa devido à sua natureza cristalina e carácter hidrófobo.

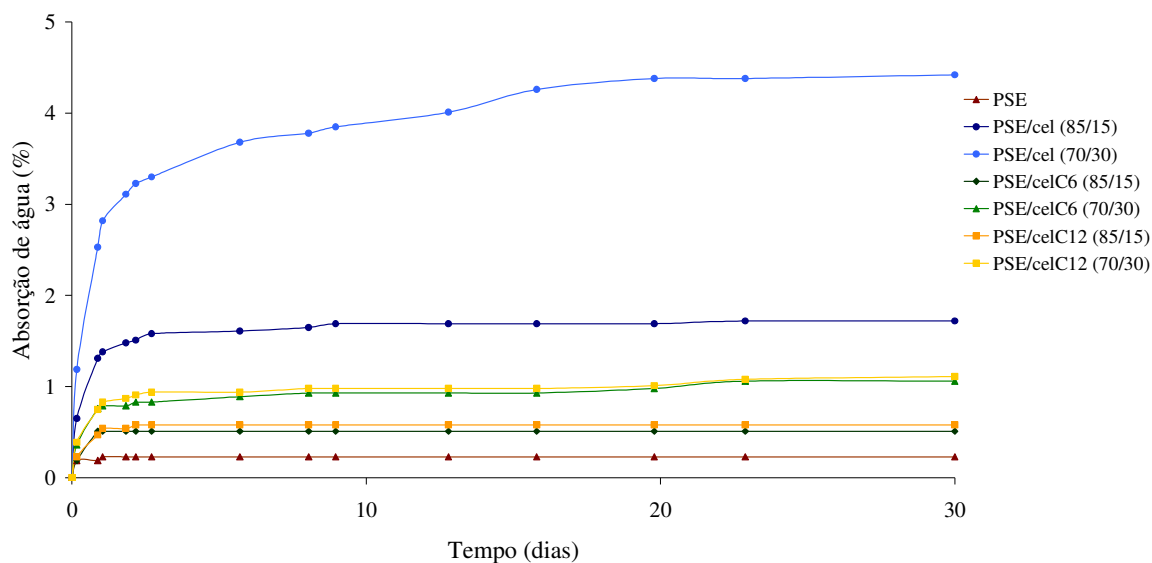


Figura 2.21. Absorção de água do poli(sebacato de etileno) PSE e dos materiais compósitos PSE/fibras de celulose.

A absorção de água registada para os compósitos PSE/cel é, como esperado, de entre todos os sistemas apresentados, a mais elevada. Este comportamento é um reflexo do carácter hidrofílico das fibras de celulose, sendo obviamente mais significativo na presença de uma maior fracção de reforço.

Os materiais compósitos PSE/celC₆ e PSE/celC₁₂ absorvem menos água, como consequência da introdução das cadeias alifáticas apolares na superfície das fibras. Nestes compósitos também se verifica um aumento de absorção de água com o incremento da carga de fibras. Por outro lado, a absorção de água é independente do grau de substituição e do tamanho das cadeias dos ácidos gordos durante a modificação química com ácidos gordos, uma vez que não existem diferenças apreciáveis nos valores de absorção de água entre os materiais compósitos reforçados com fibras de celulose modificadas celC₆ e celC₁₂.

Estas observações estão de acordo com os resultados da determinação de ângulos de contacto, descritos anteriormente, e consistentes com os estudos descritos na literatura, nomeadamente com compósitos de LDPE baseados em fibras de celulose não modificadas e modificadas com cloretos de dodecanoílo e octadecanoílo [62].

Em suma, a absorção de água dos materiais compósitos para a mesma quantidade de fibra obedece à ordem seguinte:

$$\begin{aligned} \text{PSE} < \text{PSE/celC}_6 (85/15) < \text{PSE/celC}_{12} (85/15) < \text{PSE/celC}_6 (70/30) \\ < \text{PSE/celC}_{12} (70/30) < \text{PSE/cel} (85/15) < \text{PSE/cel} (70/30) \end{aligned}$$

3. CONCLUSÕES FINAIS E TRABALHO FUTURO

Novos materiais compósitos foram preparados através da combinação de fibras de celulose na forma de pasta kraft de *Eucalyptus globulus* branqueada com poli(sebacato de etileno). As fibras de celulose foram também utilizadas após modificação heterogênea controlada, com cloretos de hexanoílo (C_6) e dodecanoílo (C_{12}). A ocorrência da modificação química foi confirmada por Análise Elementar (EA), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR), medição de ângulos de contacto e, a cristalinidade e morfologia das fibras verificada por Difraccção de Raios-X (XRD) e Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), respectivamente. A estabilidade térmica das fibras foi determinada por Termogravimetria (TGA).

A análise de SEM das zonas de fractura dos compósitos revelou que a modificação superficial das fibras de celulose, com cloretos de ácidos gordos, resultou numa elevada adesão interfacial e dispersão na matriz. Contudo, apesar da melhor compatibilidade entre as fibras modificadas e a matriz, os compósitos com fibras não modificadas apresentaram propriedades mecânicas superiores, ou seja, módulos de Young. Este resultado inesperado foi atribuído à baixa dispersão do agente de reforço na matriz, confirmada por SEM, resultante da presença de aglomerados de fibras, obviamente mais significativa na presença de maiores proporções de reforço. Esta constatação é igualmente suportada pelos resultados obtidos por TGA, que indicaram uma fraca dispersão das fibras de celulose não modificadas na matriz de poli(sebacato de etileno) e baixa adesão interfacial entre os dois componentes.

Relativamente aos compósitos com fibras modificadas, os compósitos PSE/cel C_{12} apresentaram valores de módulos de elasticidade inferiores aos correspondentes com fibras modificadas cel C_6 . Este resultado foi atribuído à possível fragilização das fibras cel C_{12} durante a modificação, embora estas alterações não sejam visíveis por SEM e XRD.

Estudos preliminares de DMA mostraram-se perfeitamente de acordo com os obtidos nos ensaios mecânicos, indicando um incremento dos valores do módulo elástico com a incorporação de fibras na matriz.

Quanto à temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais compósitos, de um modo geral, não se observam alterações comparativamente à matriz pura. No entanto, para compósitos reforçados com maiores proporções de fibra, observou-se um ligeiro incremento da T_g para os compósitos com fibras de celulose modificadas, em particular para PSE/celC₆ (70/30).

Os resultados obtidos por DSC indicaram que a presença de fibras de celulose não afectou significativamente o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão da matriz de PSE, independentemente da proporção ou do tipo de fibra presente no respectivo material compósito.

Por outro lado, os estudos de absorção de água, pelos materiais compósitos mostraram, como esperado, uma menor resistência à água dos compósitos PSE/cel. Este resultado, apresenta-se como um factor crucial no que diz respeito à estabilidade dimensional dos materiais e, portanto, demonstra a necessidade de modificar a superfície das fibras de celulose com grupos apolares.

Este trabalho permitiu mostrar que a preparação de compósitos PSE/fibras de celulose representam um exemplo interessante e viável de novos materiais poliméricos biodegradáveis com boas propriedades mecânicas, obtidos a partir de fontes renováveis. Contudo, alguns tópicos precisam de ser clarificados e melhorados, surgindo assim algumas propostas de trabalho futuro:

- Como referido anteriormente, é necessário aprofundar o estudo do comportamento mecânico-dinâmico (DMA) e mecânico (ensaios de tracção) destes compósitos com fibras de celulose e desta forma melhorar o seu desempenho.
- Sugere-se também utilizar outras matrizes poliméricas alifáticas com fibras de celulose modificadas, com ácidos gordos, assim como, estudar outras estratégias de compatibilização entre as fibras de celulose e matrizes poliméricas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados, os métodos de modificação das fibras de celulose, o processo de preparação dos materiais compósitos e as técnicas de caracterização utilizadas no decurso do trabalho.

4.1. Materiais

Neste trabalho utilizaram-se como fase de reforço fibras de celulose na forma de pasta kraft de *Eucalyptus globulus* branqueada ($\rho=1.25 \text{ g/cm}^3$), fornecido pelo Instituto de Investigação RAÍZ, e como matriz polimérica, poli(sebacato de etileno) ($\rho=1.2 \text{ g/cm}^3$), cuja origem não pode ser divulgada.

O cloreto de tionilo (SOCl_2 , $\geq 99\%$) foi fornecido pela Fluka enquanto que os ácidos ácido n-capróico ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, 99%) e dodecanóico, ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 99%) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich.

Os solventes usados no decorrer do trabalho foram diclorometano (CH_2Cl_2 , Analytical Reagent Grade, Fisher Scientific), tolueno (C_7H_8 , puriss. p.a., Riedel-deHaen), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, puriss. p.a., Riedel-deHaen), piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, $\geq 99\%$, Merck), formamida (CH_3NO , mínimo 99%, Sigma), diiodometano (CH_2I_2 , 99%, Aldrich) e acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, Analytical Reagent Grade, Fisher Scientific). Todos os reagentes foram cuidadosamente manuseados e sempre que necessário devidamente secos, como é o caso da piridina (destilação na presença de hidróxido de potássio KOH) e do tolueno (sob fio de sódio).

4.2. Modificação química heterogénea controlada das fibras de celulose com cloretos de ácidos gordos

Uma porção de pasta celulósica, com 10% de humidade, foi desintegrada em água destilada com o auxílio de um agitador mecânico *Yellow Line OST Basic*. Posteriormente, as fibras foram filtradas e lavadas com acetona pura para remover a água. Após lavagem, as fibras permaneceram expostos à temperatura ambiente até completa evaporação da acetona e em seguida foram secas numa estufa de vazio, na presença de pentóxido de fósforo, durante 24 horas.

Do ponto de vista experimental, a modificação das fibras de celulose com os ácidos gordos envolveu dois passos, nomeadamente a preparação dos respectivos cloretos de acilo e a esterificação da celulose, propriamente dita [60].

4.2.1. Passo 1. Síntese dos cloretos de ácidos gordos

Os cloretos de hexanoílo e dodecanoílo foram sintetizados através da reacção do correspondente ácido gordo com cloreto de tionilo. Num balão de fundo redondo de 250 mL, dissolveu-se o respectivo ácido gordo numa pequena quantidade de tolueno seco e, de seguida, adicionou-se cloreto de tionilo (1.1 eq). As misturas reaccionais, com os ácidos hexanóico e dodecanóico, foram colocadas em refluxo, a 80°C, com agitação constante, durante 4 e 6 horas, respectivamente. O condensador foi conectado a um frasco contendo uma solução aquosa concentrada de hidróxido de sódio, através de um tubo de vidro empacotado com sílica gel activada. No final da reacção, o excesso de cloreto de tionilo foi removido por vácuo.

4.2.2. Passo 2. Reacção de esterificação das fibras de celulose

As soluções dos cloretos dos ácidos (1 eq) hexanóico e dodecanóico em tolueno, obtidos anteriormente, foram colocados num balão de fundo redondo de 250 mL e, a cada um dos cloretos, adicionou-se tolueno seco (40 mL/g celulose), piridina (1 eq) e, por fim, as fibras de celulose. Após a adição, as misturas resultantes foram colocadas sob refluxo, a 115°C, com agitação, durante uma hora. As reacções decorreram em sistema fechado, com temperatura e agitação constante. No final do tempo de reacção, as fibras esterificadas

foram filtradas num funil de Buchner e lavadas sequencialmente com diclorometano, etanol, água e novamente com etanol e diclorometano. Em seguida, as fibras modificadas foram submetidas a uma extracção Soxhlet com diclorometano, durante 8 horas, com o objectivo de remover possíveis vestígios de cloretos de ácidos gordos ou outras impurezas, solúveis em diclorometano. Finalmente, as fibras foram secas a 40°C durante 20 horas.

4.3. Preparação dos materiais compósitos

A preparação dos materiais compósitos envolveu dois passos que se encontram descritos em seguida.

4.3.1. Passo 1. Incorporação das fibras na matriz de poli(sebacato de etileno) PSE

A incorporação das fibras de celulose na matriz termoplástica de poli (sebacato de etileno) foi efectuada numa misturadora *Brabender Plastograph EC* (figura 3.1). A carga útil (expressa em massa M) foi determinada através da expressão seguinte

$$M = \rho \cdot V \cdot 0,7$$

onde M é a massa da amostra a ser preparada, ρ é a densidade do material em questão, V representa volume útil total da câmara (30 cm³) e o valor 0,7 corresponde a uma taxa de enchimento de 70% de volume útil da câmara.



Figura 3.1. Misturadora *Brabender Plastograph EC*: visão global (esquerda), componentes da câmara de mistura (direita).

O poli (sebacato de etileno) PSE foi colocado directamente na câmara da misturadora, a 90°C e, em seguida, foram adicionadas as fibras de celulose. O tempo de mistura foi de 10 minutos, a 50 rpm. Foram preparadas misturas matriz/fibra com uma composição de 85/15 e 70/30, respectivamente.

4.3.2. Passo 2. Moldagem por injeção

Os materiais compósitos obtidos foram processadas com um injector *Thermo Scientific Haake Minijet II* (figura 3.2) com o intuito de preparar provetes para ensaios de tracção (*Tensile bar ISO 527-2-5*) e testes mecânico-dinâmicos (*DMA bar 557-2295*).



Figura 3.2. Injector *Thermo Scientific Haake Minijet II*.

A mistura fibra/matriz foi introduzida numa câmara do tipo cilindro, a 90°C e após um curto período de tempo, necessário para a homogeneização da temperatura, foi aplicada uma pressão de 400 bar, durante 10 segundos, de modo a injectar a mistura no molde a 55°C. Para compósitos reforçados com quantidades superiores de reforço, nas mesmas condições de pressão, utilizou-se uma temperatura de 100°C no cilindro.

4.4. Técnicas de caracterização

4.4.1. Análise Elementar (EA)

A análise elementar de carbono e hidrogénio foi realizada num analisador elementar *Leco CNHS*. O grau de substituição (GS) das fibras de celulose modificadas foi determinado, de acordo com os resultados de análise elementar, segundo uma fórmula desenvolvida por Vaca-Garcia *et al.* [66] indicada em seguida

$$GS = \frac{5.13766 - 11.5592 \times C}{0.996863 \times C - 0.856277 \times n + n \times C}$$

onde n corresponde ao número de carbonos da cadeia lateral e C à percentagem de carbono. Cada amostra foi analisada em duplicado.

4.4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

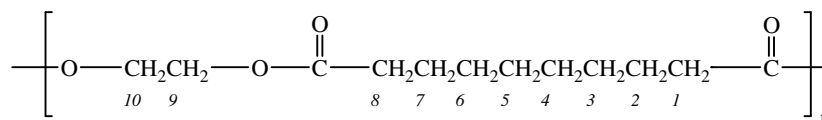
Os espectros de infravermelho foram registados num espectómetro *Bruker IFS* com Transformada de Fourier, equipado com uma célula horizontal *Golden Gate ATR*. A resolução foi de 8 cm⁻¹ após 256 scans.

4.4.3. Espectroscopia de Difracção de Raios-X (XRD)

Os espectros de Difracção de Raios-X foram adquiridos num difractómetro *Phillips X'pert MPD* usando radiação Cu K_α (λ=0.154 nm), com velocidade de varrimento de 0.05 °/scan e 2θ na gama de 2-40°.

4.4.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

O espectro de ressonância magnética nuclear ^1H da solução de poli(sebacato de etileno) em CDCl_3 foi obtido num espectómetro *Bruker Avance 300* (a 300.13 MHz). Os desvios químicos de ^1H estão expressos em valores $\delta(\text{ppm})$ relativamente a um padrão interno de tetrametilsilano (TMS).



RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ , ppm: $\delta = 1.30$ (s, 8H, 3-CH₂ a 6-CH₂), 1.59-1.63 (m, 4H, 2-CH₂ e 7-CH₂), 2.32 (t, $J=7.58$ Hz, 4H, 1-CH₂ e 8-CH₂), 4.26 (s, 4H, 9-CH₂ e 10-CH₂)

4.4.5. Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada num equipamento *Shimadzu TGA 50* equipado com uma célula de platina, a uma velocidade de aquecimento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre $25\text{-}800^\circ\text{C}$, sob um fluxo de nitrogénio de $20\text{ mL}/\text{min}$.

4.4.6. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento foi realizada num equipamento *Shimadzu DSC-50* com uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre $25\text{-}120^\circ\text{C}$, sob um fluxo de nitrogénio de $20\text{ mL}/\text{min}$.

4.4.7. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

A análise de imagem por Microscopia Electrónica de Varrimento foi realizado num microscópio electrónico *SU-70*, utilizando uma diferença de potencial 15 kV e 4 kV que permitiu obter imagens com ampliações entre 450 e $1800\times$, dependendo das amostras.

4.4.8. Ângulos de Contacto

Os ângulos de contacto (θ) com água, etilenoglicol, formamida e diiodometano foram medidos com o *Surface Energy Evaluation System*, comercializado pela Universidade de Brno, República Checa. Cada valor de θ é um valor médio de cinco medições. As componentes dispersiva (γ_s^d) e polar (γ_s^p) da energia de superfície (γ_s) foram calculadas segundo a aproximação de Owens-Wendt [72].

4.4.9. Ensaios mecânicos: ensaios de tracção

As propriedades mecânicas dos materiais compósitos foram avaliados através de ensaios de tracção uniaxial, com base na norma *ISO 527-2-5A*. Os testes foram realizados num *Shimadzu Machine*, equipado com um *Vídeo Extensometer ME46*, com uma velocidade de 1 mm/min. Cada amostra foi analisada em triplicado, usando provetes com espessura variável entre 2.0 e 2.2 mm.

4.4.10. Análise mecânico-dinâmica (DMA)

As propriedades mecânico-dinâmicas dos materiais compósitos foram avaliados através de testes de módulo *Single Cantilever* utilizando provetes DMA bar (60x10x1 mm) 557-2295. Os testes foram registados num *Tritec 2000 DMA*, *Triton Technology*, a uma frequência de 1 Hz, com uma velocidade de 4°C/min, de -80°C a 100°C. Foram efectuadas três réplicas de cada amostra, usando provetes com dimensões 2.0 x 3.3 mm, com uma espessura variável entre 1.0 e 1.2 mm.

4.4.11. Determinação de absorção de água

A absorção de água pelos materiais compósitos foi avaliada por imersão dos provetes, previamente pesados, em água destilada. A absorção de água foi periodicamente

medida durante 30 dias. Quando as amostras eram removidas da água destilada, a superfície dos provetes foram secas com papel absorvente, pesadas e imersas novamente. A percentagem de água absorvida pelo provete foi calculada com base na seguinte equação

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

onde m_0 e m_t , corresponde à massa do provete no início dos testes e após determinado tempo, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Kelly, *Concise Encyclopedia of Composite Materials*, Pergamon Press, Oxford, **1989**.
- [2] K. K. Chawla, *Composite Materials: Science and Engineering*, 2nd Ed., Springer-Verlag, New York, **1987**.
- [3] F. L. Matthews, R. D. Rawlings, *Composite Materials: Engineering and Science*, Chapman & Hall, Oxford, **1995**.
- [4] A. K. Kaw, *Mechanics of Composite Materials*, CRC Press, Boca Raton, **1997**.
- [5] A. Kelly, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 905.
- [6] A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 19.
- [7] A. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, *276*, 1.
- [8] A. K. Bledzki, J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 221
- [9] M. J. John, S. Thomas, *Carbohydr. Polym.* **2007**, *71*, 343.
- [10] P. Wambua, J. Ivens, I. Verpoest, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 1259.
- [11] H. Larbig, H. Scherzer, B. Dahlke, R. Poltrock, *J. Cellul. Plast.* **1998**, *34*, 361.
- [12] A. Bismark, S. Mishra, T. Lampke, in *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal (Eds.), Taylor & Francis, New York, **2005**.
- [13] E. Sjöström, *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, Academic Press Inc, London, **1993**.
- [14] C. R. A. Payen, *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1838**, *7*, 1052
- [15] C. R. A. Payen, *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1838**, *7*, 1125.
- [16] D. N. Hon, *Cellulose* **1994**, *1*, 1.
- [17] R. G. Zhibankov, S. P. Firsov, D. K. Buslov, N. A. Nikonenko, M. K. Marcewka, H. J. Ratajczak, *Molec. Struct.* **2002**, *614*, 117.
- [18] D. L. Kaplan, *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer, Berlin, **1998**.
- [19] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, *53*, 1073.
- [20] H. A. Krassig, *Cellulose: Structure, Acessibility and Reactivity*, Gordon and Breach Science Publishers, Yverdon, **1993**.
- [21] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods*, vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

- [22] C. P. Neto, D. Evtuguin, in *Química de Polímeros*, J. S. S. de Melo, M. J. Moreno, H. D. Burrows, M. H. Gil (Eds.), Imprensa da Universidade, Coimbra, **2004**.
- [23] F. W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, **1971**.
- [24] A.-C. Albertsson, S. Karlsson, in *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, G. J. L. Griffin (Ed.), Blackie Academic & Professional, Glasgow, **1994**.
- [25] L. Avérous, *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.* **2004**, *44*, 231.
- [26] J. Lunt, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 145.
- [27] M. Vert, G. Schwach, J. Coudane, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* **1995**, *32*, 787.
- [28] M. S. Huda, L. T. Drzal, M. Misra, A. K. Mohanty, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 4856.
- [29] T. Nishino, K. Hirao, M. Kotera, K. Nakamae, H. Inagaki, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 1281.
- [30] D. Plackett, T. L. Andersen, W. B. Pedersen, L. Nielsen, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 1287.
- [31] K. V. de Velde, P. Kiekens, *Polym. Test.* **2002**, *21*, 433.
- [32] K. Oksman, M. Skrifvars, J.-F. Selin, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 1317.
- [33] M. Avella, B. Immirzi, M. Malinconico, E. Martuscelli, M. G. Volpe, *Polym. Intern.* **1996**, *39*, 191.
- [34] P. J. Barham, A. Keller, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1986**, *24*, 69.
- [35] Y. Doi, *Macromol. Chem. Phys. Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 585.
- [36] M. Wöllerdorfer, H. Bader, *Indust. Crop. Prod.* **1998**, *8*, 105.
- [37] M. Shibata, K. Takachiyo, K. Ozawa, R. Yosomiya, H. Takeishi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 129.
- [38] S. Luo, A. N. Netravali, *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 3709.
- [39] M. Mochizuki, M. Hirami, *Polym. Adv. Technol.* **1997**, *8*, 203.
- [40] C. Bastioli, A. Cerutti, I. Guanella, C. G. Romano, M. Tosin, *J. Environ. Polym. Degrad.* **1995**, *3*, 81.
- [41] T. Fijimaki, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 209.
- [42] J. A. Ratto, P. J. Stenhouse, M. Auerbach, J. Mitchell, R. Farrel, *Polymer* **1999**, *40*, 6777.
- [43] M. Dionísio, N. M. Alves, J. F. Mano, in *Química de polímeros*, J. S. de Melo, M. J. Moreno, H. D. Burrows, M. H. Gil (Eds.), Imprensa da Universidade, Coimbra, **2004**.
- [44] O. B. Edgar, E. Ellery, *J. Chem Soc.* **1952**, 2633.
- [45] M. Dole, B. Wunderlich, *Makromolec. Chem.* **1959**, *34*, 29.

- [46] F. P. Beer, E. R. Johnston, *Resistência dos Materiais*, 3rd Ed., Makron Books, São Paulo, **1989**.
- [47] M. A. White, *Properties of Materials*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- [48] T. Murayama, *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials*, Elsevier Scientific Publication Company, Amsterdam, **1978**.
- [49] G. Challa, *Polymer Chemistry: An Introduction*, Ellis Horwood, New York, **1993**.
- [50] K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, CRC Press, Boca Raton, **1999**.
- [51] E. A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, 2nd Ed., Academic Press, New York, **1997**.
- [52] B. D. Agarwal, L. J. Broutman, *Analysis and Performance of Fiber Composites*, Wiley Interscience, New York, **1990**.
- [53] K. H. G. Ashbee, *Fundamental Principles of Fiber Reinforced Composites*, Technomic Publishing Company, Lancaster, **1993**.
- [54] S. N. Monteiro, R. C. M. P. Aquino, F. P. D. Lopes, E. A. de Carvalho, J. R. M. d'Almeida, *Revista Matéria* **2006**, 11, 197.
- [55] D. N. Saheb, J. P. Jog, *Adv. Polym. Technol.* **1999**, 18, 351.
- [56] M. N. Belgacem, A. Gandini, *Compos. Interf.* **2005**, 12, 41.
- [57] J. A. T. O'Reilly, J.-Y. Cavaille, A. Gandini, *Cellulose* **1997**, 4, 305.
- [58] A. Gandini, M. N. Belgacem, *Macromol. Sympos.* **2005**, 221, 257.
- [59] M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, A. Licciardello, *J. Polym. Sci.* **2002**, 83, 38.
- [60] C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, M. N. Belgacem, A. Gandini, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 100, 1093.
- [61] F. Corrales, F. Vilaseca, M. Llop, J. Gironès, J. A. Méndez, P. Mutjè, *J. Hazard. Mat.* **2007**, 144, 730.
- [62] D. Pasquini, E. d. M. Teixeira, A. A. d. S. Curvelo, M. N. Belgacem, A. Dufresne, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68, 193.
- [63] C. A. Correa, C. N. P. Fonseca, S. Neves, C. A. Razzino, E. J. Hagei, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2003**, 13, 154.
- [64] M. Kazayawoko, J. J. Balatinecz, L. M. Mutuana, *J. Mater. Sci.* **1999**, 34, 6189.
- [65] J. Wu, D. Yu, C. Chi-Ming, J. Kim, Y. Mai, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 76, 1000.
- [66] C. Vaca-Garcia, M. E. Borredon, A. Gaseta, *Cellulose* **2001**, 8, 255.
- [67] C. Vaca-Garcia, M. E. Borredon, *Bioresour. Technol.* **1999**, 70, 135.
- [68] P. Jandura, B. V. Kokta, B. Riedl, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 78, 1354.

- [69] D. N. -S. Hon, *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*, Marcell Dekker, New York, **1996**.
- [70] J. E. Sealey, G. Samaranayake, J. G. Todd, W. G. Glasser, *Polym. Sci: Part B Polym. Phys.* **1996**, *34*, 1613.
- [71] P. Jandura, B. Riedl, B. V. Kokta, *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *70*, 387.
- [72] D. Briggs, D. G. Rance, B. J. Bricoe, in *Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers*, G. Allen, J. C. Bevington (Eds.), vol.2, Pergamon Press, Oxford, **1989**.
- [73] T. Zorba, K. Chrissafis, D. N. Bikiaris, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 222.
- [74] S. S. Umare, A. S. Chandure, R. A. Pandey, *Poly. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 464.
- [75] M. Soccio, N. Lotti, L. Finelli, M. Gazzano, A. Munari, *Polymer* **2007**, *48*, 3125.
- [76] L. Avérous, F. L. Digabel, *Carbohydr. Polym.* **2006**, *66*, 480.
- [77] F. L. Digabel, N. Boquillon, P. Dole, B. Monties, L. Averous, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 428.
- [78] L. Avérous, C. Fringant, L. Moro, *Polymer* **2002**, *42*, 6565
- [79] A. Amash, P. Zugenmaier, *Polymer* **2000**, *41*, 1589.
- [80] M. S. Huda, A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, E. Schutt, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 4221.
- [81] E. V. Reinsch, S. S. Kelly, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 1785.
- [82] M. Avella, G. L. Rota, E. Martuscelli, M. Raimo, P. Sadocco, G. Elegir, R. Riva, *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 829.
- [83] R. A. Ruseckaite, A. Jiménez, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *81*, 353.
- [84] P. Gañan, I. Mongragon, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *73*, 783.
- [85] S. Tjang, Y. Xu, Z. Meng, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 1649.
- [86] M. Tajvidi, R. H. Falk, J. C. Hermanson, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 4341.
- [87] A. K. Rana, A. Mandal, B. C. Mitra, R. Jacobson, R. Rowell, N. Banerjee, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 329.
- [88] L. E. Nielsen, R. F. Landel, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 2nd Ed., Marcell Dekker, New York, **1994**.
- [89] A. R. Sanadi, D. F. Caulfield, *Compos. Interfaces* **2000**, *7*, 31.
- [90] M. Bengtsson, M. L. Baillif, K. Oksman, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.* **2007**, *38*, 1922.

